



Evolution de la circulation océanique profonde durant le Crétacé : apport des isotopes du néodyme

Mathieu Moiroud

► To cite this version:

Mathieu Moiroud. Evolution de la circulation océanique profonde durant le Crétacé : apport des isotopes du néodyme. Sciences de la Terre. Université de Bourgogne, 2014. Français. NNT : 2014DI-JOS030 . tel-01127138

HAL Id: tel-01127138

<https://theses.hal.science/tel-01127138>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de Bourgogne - Dijon
UMR CNRS/uB 6282 - Biogéosciences

Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Bourgogne en Sciences de la Terre

Evolution de la circulation océanique profonde durant le Crétacé – Apport des isotopes du néodyme

Par

Mathieu Moiroud

Soutenue le 02 juillet 2014 devant un jury composé de :

Pr. Jean-François DECONINCK	Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Dr. Guillaume DERA	Université Paul Sabatier, Toulouse 3	Examineur
Dr. Yannick DONNADIEU	LSCE	Directeur de thèse
Pr. Frédéric FLUTEAU	IPGP	Examineur
Pr. Fabrice MONNA	Université de Bourgogne	Examineur
Dr. Emmanuelle PUCEAT	Université de Bourgogne	Co-encadrant de thèse
Dr. Kazuyo TACHIKAWA	CEREGE	Rapporteur
Pr. Nicolas TRIBOVILLARD	Université de Lille 1	Rapporteur





Université de Bourgogne - Dijon
UMR CNRS/uB 6282 - Biogéosciences

Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Bourgogne en Sciences de la Terre

Evolution de la circulation océanique profonde durant le Crétacé – Apport des isotopes du néodyme

Par

Mathieu Moiroud

Soutenue le 02 juillet 2014 devant un jury composé de :

Pr. Jean-François DECONINCK	Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Dr. Guillaume DERA	Université Paul Sabatier, Toulouse 3	Examineur
Dr. Yannick DONNADIEU	LSCE	Directeur de thèse
Pr. Frédéric FLUTEAU	IPGP	Examineur
Pr. Fabrice MONNA	Université de Bourgogne	Examineur
Dr. Emmanuelle PUCEAT	Université de Bourgogne	Co-encadrant de thèse
Dr. Kazuyo TACHIKAWA	CEREGE	Rapporteur
Pr. Nicolas TRIBOVILLARD	Université de Lille 1	Rapporteur



Remerciements

Trois ans et demi de thèse, au final, cela représente une tranche de vie. A l'issue de la rédaction de ce manuscrit, il est temps de rendre hommage aux personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à cette expérience.

Ma gratitude va en premier à mes directeurs de thèse, sans qui ce travail n'aurait pas été ce qu'il est. Je remercie Emmanuelle, Yannick et Jean-François de m'avoir fait part de leur expérience, de leur soutien et de leurs recommandations.

Je salue les membres du Laboratoire Biogéosciences de Dijon, avec qui j'aurais fait un bon bout de route depuis la Licence. Salutations particulières à Rémi Laffont pour son aide sur ArcGIS et les stats, Jérôme Thomas pour les conseils photo (et les bonnes adresses !), Ludo Bruneau pour sa patience et son aide au labo. Mention spéciale à Alexis pour m'avoir supporté durant de longs mois dans nos bureaux successifs (souvenirs du Placard et du Pigeonnier !). Un grand merci également à Germain Bayon, Yoan Germain, Emmanuel Ponzevera, et Nico bien sûr pour leur accueil à l'Ifremer de Brest, et leur aide pour les manipulations dans le Red Lab et les analyses isotopiques sur le Neptune.

La vie à Dijon, ce sont aussi les amis rencontrés durant ces années à la fac, en colloc, à l'Asso de Géol et en soirées. Salutations joviales à Clayman, Nono, Tyybot, Tony, ptit JD, Matthieu, Morgane, DDP, et tous les autres. Merci pour votre bonne humeur, et pour m'avoir fait découvrir l'art de vivre bourguignon en votre compagnie ! Une pensée affectueuse également à ceux qui m'ont suivi depuis mes années pré-dijonnaises : merci aux amis de Quaix, de Saint-Egrève et de Grenoble !

Je remercie ma famille pour avoir toujours cru en moi et pour son soutien. Toute ma tendresse pour mes parents, et pour mon frère qui a toujours su me faire aller de l'avant ! Enfin, tout mon amour pour celle qui partage ma vie, mes joies et mes épreuves depuis ces quatre dernières années.

Résumé

Le Crétacé est décrit comme la période la plus chaude des derniers 300 millions d'années. Le Crétacé supérieur est marqué par un refroidissement progressif du climat, la fin des épisodes d'anoxie des eaux et de dépôts riches en matière organique, ainsi que d'importantes modifications dans la configuration des continents. Bien que la détermination des modes de circulation océanique soit cruciale pour comprendre le rôle de l'océan dans l'évolution du climat, la circulation océanique et l'origine des eaux profondes alimentant les différents bassins restent encore mal connues pour le Crétacé.

Les isotopes du néodyme (Nd) permettent de tracer la circulation océanique et les échanges entre les masses d'eau, et ont été utilisés pour explorer la circulation océanique globale à la fois dans les océans actuels et dans le passé. La composition isotopique en Nd (ϵ_{Nd}) des océans dérive de manière plus ou moins directe de celle des continents. Pour les eaux profondes, la signature dépend des continents érodés autour des zones de plongement des eaux et de la circulation océanique, et chaque bassin océanique est caractérisé par une signature qui lui est propre. L'interprétation du signal du Nd des eaux océaniques au Crétacé est rendue difficile du fait de la couverture spatiale et temporelle insuffisante des données d' ϵ_{Nd} existantes. En particulier, les données disponibles sur les marges continentales sont encore très peu nombreuses, bien qu'elle soient indispensables pour pouvoir identifier les zones de production d'eaux profondes par comparaison directe de leur ϵ_{Nd} avec les eaux des bassins océaniques.

L'objectif de cette thèse est dans un premier temps d'acquérir la signature en Nd sur les marges continentales et dans les régions dépourvues de données pour le Crétacé, avec une attention particulière pour les zones potentielles de production d'eau profonde. L' ϵ_{Nd} est analysé à partir d'échantillons de dents de poissons, d'oxydes encroûtant les tests de foraminifères, et de fraction détritique extraits des sédiments. En parallèle, une compilation des données d' ϵ_{Nd} disponibles dans la littérature pour le Crétacé et le Paléogène a été réalisée, afin de les comparer aux données de ce travail et d'élaborer des hypothèses concernant les zones de production des eaux profondes et la circulation des masses océaniques au cours du Crétacé.

Ces hypothèses sont ensuite confrontées avec un modèle climatique. Les résultats révèlent que les valeurs d' ϵ_{Nd} des bassins océaniques semblent suivre les variations de températures sur le long terme durant le Crétacé supérieur et le Paléocène. Les simulations numériques montrent toutefois que le climat global n'aurait pas d'effets significatifs sur la circulation océanique profonde. La co-variation entre ϵ_{Nd} et températures serait plutôt liée à l'évolution de paléogéographie. En modifiant la géométrie des bassins océaniques et les terrains à l'érosion, les changements tectoniques influenceraient la signature isotopique continentale exportée dans les océans et la circulation océanique profonde, et parallèlement le climat.

Mots-clés : Crétacé, isotopes du néodyme, terres rares, circulation océanique, modélisation climatique.

Abstract

The Cretaceous is depicted as the warmest period of the last 300 Ma. The Late Cretaceous is characterized by a long-term cooling, the cessation of oceanic anoxic events with deposits rich in organic matter, and major changes in the configuration of the continents. Though the oceanic circulation modes are essential to understand the role of oceans in climate evolution, the oceanic circulation and location of source zones of deep-waters in the basins remain unclear for the Cretaceous.

The neodymium (Nd) isotopes are used to track oceanic circulation and exchanges between water masses, in both past and modern oceans. The Nd isotope composition (ϵ_{Nd}) in the ocean derives more or less directly from that of adjacent continental landmasses. In deep-waters, the isotopic signature is related to the composition of the continents surrounding the area of water sinking and current transport, thus every oceanic basin acquires a singular ϵ_{Nd} . Unequivocal interpretations of the Cretaceous seawater ϵ_{Nd} values stem from the insufficient spatial and temporal cover of the available data. In particular, data from continental margins remain very scarce, yet they are essential to identify the neritic regions of deep-water production by comparing their ϵ_{Nd} with basinal bottom waters.

This PhD thesis firstly intends to collect the Nd signature of continental margins and in regions without data for the Cretaceous, with special attention given to the potential source zones of deep-water production. Fossil fish teeth, oxide coatings on foraminifera tests and detrital fraction from Late Cretaceous sediments are analyzed for their ϵ_{Nd} . The results of this work are compared to a compilation of ϵ_{Nd} values available in the literature for the Cretaceous and the Paleogene, in order to propose hypotheses for the location of the potential deep-water source zones and their evolution throughout the Cretaceous.

These hypotheses are then confronted to a coupled ocean-atmosphere circulation model. The results show that the ϵ_{Nd} values seem to follow the long-term temperature variations during the Late Cretaceous and the Paleocene. However the numerical simulations suggest that deep oceanic circulation is not significantly altered by global climate. Instead, the tectonic evolution may be the primary cause of fluctuations in the continental ϵ_{Nd} exported to the oceans, as well as the changes in oceanic circulation and climate, through modifications of the basinal configurations and the eroded landmasses.

Keywords: Cretaceous, neodymium isotopes, rare earth elements, oceanic circulation, climate model.

Table des matières

Remerciements.....	5
Résumé	6
Abstract	7
Table des matières	8

Introduction générale – Objectifs de la thèse.....	15
--	----

Partie 1

Néodyme, océanographie et paléo-océanographie

1. Le néodyme comme traceur de la circulation océanique.....	25
1.1. Généralités sur le néodyme	25
1.2. Terres rares et isotopes du néodyme dans les océans actuels	26
1.2.1. Les terres rares dans les océans.....	26
1.2.2. La composition isotopique en Nd comme traceur de la circulation océanique actuelle.....	27
1.3. Budget en néodyme des océans et comportements non-conservatifs du néodyme.....	31
1.3.1. Les sources de néodyme dans les océans	31
1.3.2. Le « Nd paradox » et le « reversible scavenging »	33
1.3.3. Le « boundary exchange »	34
1.3.3. « Reversible scavenging » et comportement non-conservatif du Nd : le cas particulier du Pacifique.....	35
2. Le néodyme dans l'étude des océans anciens.....	36
2.1. Transposition du néodyme en paléo-océanographie	36
2.2. Archives sédimentaires et enregistrement du signal isotopique	38
2.2.1. Les concrétions riches en fer et en manganèse	38
2.2.2. Les phosphates et les apatites biogènes	40
2.2.3. Les oxydes authigènes encroûtant les sédiments	42
2.2.4. La calcite biogène et les encroûtements des tests de foraminifères	43
2.2.5. Bilan des supports et matériel sélectionné pour cette étude.....	46
Résumé de la Partie 1	49

Partie 2

Méthodologie analytique et protocoles

1. Sélection et acquisition du matériel à analyser.....	53
1.1. <i>Obtention du matériel</i>	<i>53</i>
1.2. <i>Tri et nettoyage</i>	<i>53</i>
2. Procédures d'attaque et chimie du néodyme	55
2.1. <i>Procédures d'attaque des différents supports.....</i>	<i>55</i>
2.1.1. <i>Restes fossiles de poissons</i>	<i>55</i>
2.1.2. <i>Encroûtement des tests de foraminifères.....</i>	<i>55</i>
2.1.3. <i>Fraction détritique de la roche totale.....</i>	<i>57</i>
2.2. <i>Extraction sur les colonnes de résine</i>	<i>58</i>
2.2.1. <i>Première série de colonnes et séparation de la fraction terres rares.....</i>	<i>58</i>
2.2.2. <i>Deuxième série de colonnes et séparation de la fraction néodyme.....</i>	<i>58</i>
3. Mesures analytiques	60
3.1. <i>Analyses élémentaires des terres rares.....</i>	<i>60</i>
3.2. <i>Analyse isotopique du néodyme</i>	<i>61</i>
4. Calculs et modèles d'âges.....	62
4.1. <i>Calcul de l'$\epsilon_{Nd(t)}$ et de ses incertitudes</i>	<i>62</i>
4.2. <i>Datation des échantillons et modèles d'âges.....</i>	<i>63</i>
4.3. <i>Bases de données d'$\epsilon_{Nd(t)}$ et valeurs publiées recalculées.....</i>	<i>64</i>
Résumé de la Partie 2.....	65

Partie 3

Signature isotopique des sites néritiques et des zones potentielles de plongée d'eaux profondes

1. Introduction - Résumé	69
Moiroud et al. (2013): Evolution of the neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin: new constraints on possible end-members for the composition of deep-water masses in the Late Cretaceous ocean.....	72
1. <i>Introduction.....</i>	<i>72</i>
2. <i>Geological setting</i>	<i>73</i>
3. <i>Methods.....</i>	<i>74</i>
4. <i>Results</i>	<i>75</i>
4.1. <i>Nd isotopic signature.....</i>	<i>75</i>
4.2. <i>REE spectra.....</i>	<i>76</i>
5. <i>Discussion</i>	<i>76</i>

5.1 REE patterns.....	76
5.2. Significance of the Nd isotopic signal	78
5.3. Insights on the Cretaceous oceanic circulation	79
<i>Conclusions</i>	81
<i>Acknowledgments</i>	81
<i>References</i>	81
Supplementary information	83
2. Synthèses des hypothèses de circulation dans le Pacifique et des résultats pour le Japon.....	88
2.1. <i>La circulation océanique dans le Pacifique durant le Crétacé supérieur dans la littérature</i>	88
2.2. <i>Implications paléo-océanographiques des résultats d'Hokkaidō</i>	89
3. Résultats de l'étude des autres sites néritiques.....	94
3.1. <i>Western Interior Seaway</i>	94
3.2. <i>Marge nord-ouest de l'Atlantique du Nord</i>	97
3.3. <i>Chili</i>	97
3.4. <i>Ile Seymour</i>	97
3.5. <i>Sinaï</i>	99
Résumé de la Partie 3.....	103

Partie 4

Evolution de la signature isotopique des eaux profondes dans l'hémisphère sud

1. Introduction – Résumé.....	107
Moiroud et al. (<i>in prep.</i>): Evolution of neodymium isotopic signature of seawater in the Southern Hemisphere during the Late Cretaceous: implications for intermediate and deep circulation.....	110
1. <i>Introduction</i>	110
2. <i>Site selection and description</i>	113
3. <i>Material and analytical methods</i>	114
4. <i>Results</i>	116
4.1. REE spectra.....	116
4.2. Neodymium isotopes.....	117
5. <i>Discussion</i>	118
5.1. Significance of the Nd isotope signal of the different fractions.....	118
5.2. Implications for the Late Cretaceous deep-water circulation in the Southern Ocean.....	121
5.3. Origin of the $\epsilon_{Nd(t)}$ values common decreasing trend during the Campanian.....	123
5.4. Implications for the circulation in the Pacific and the Caribbean region.....	125

5.5. Insights for the circulation in the Pacific	126
5.6. Global changes after the Maastrichtian-Paleocene transition	127
6. <i>Conclusions</i>	128
<i>Acknowledgments</i>	129
<i>References</i>	138
Supplementary information	144
2. Synthèse et perspectives : paléobathymétrie, paléogéographie et circulation profonde durant le Crétacé supérieur	150
2.1. <i>Paléo-océanographie de l'océan Austral</i>	150
2.3. <i>Connexions entre le Pacifique et l'Atlantique</i>	156
2.4. <i>L'Atlantique du Nord et l'Atlantique du Sud</i>	159
Résumé de la Partie 4.....	161

Partie 5

Composition isotopique en néodyme et modélisation

1. Introduction – Résumé.....	165
Donnadieu et al. (<i>in review</i>): Late Cretaceous changes in continental configuration: toward a better ventilated ocean?	168
<i>Methods</i>	172
<i>References</i>	175
Supplementary material	178
2. Discussion : modélisation, données d'$\epsilon_{Nd(t)}$ et climat.....	195
2.1. <i>Bilan sur l'évolution de la circulation océanique profonde durant le Crétacé supérieur</i>	195
2.2. <i>Variations du signal isotopique, changements de circulation océanique et évolution climatique</i>	198
Résumé de la Partie 5.....	203
Conclusions – Perspectives	207
Références bibliographiques	213
Liste des figures	251
Liste des tables	255
Liste des annexes	257

Introduction générale – Objectifs de la thèse

Introduction générale – Objectifs de la thèse

Avant-propos

L'évolution du climat de la Terre fait partie des préoccupations scientifiques majeures de nos sociétés. L'engouement médiatique pour les causes et les conséquences de l'effet de serre, la teneur de l'atmosphère en dioxyde de carbone, ou encore la fonte des glaciers et la montée du niveau des mers occupe désormais notre quotidien. Bien qu'à l'écart des préoccupations sociétales, l'étude des conditions climatiques qui prévalaient durant les périodes reculées du passé de la planète intéresse toute une communauté de scientifiques. Et même si la connaissance du passé ne permet pas de prédire l'avenir, l'observation et la compréhension des phénomènes du passé contribuent à notre connaissance des phénomènes climatiques présents et leur évolution, et permettent ainsi de discerner les possibilités de ce que l'avenir nous réserve. C'est dans cette optique que la paléo-océanographie et la paléo-climatologie tentent de lever le voile sur les soubresauts climatiques de l'histoire de la Terre.

Malgré la forte montée des températures au début de l'Holocène et le net recul des calottes polaires et des glaciers d'altitude, le réchauffement observé à l'heure actuelle s'inscrit dans la période froide du Cénozoïque, caractérisée par l'alternance d'épisodes glaciaires et interglaciaires. L'étude du $\delta^{18}\text{O}$ des tests de foraminifères benthiques indique une tendance générale à la diminution de la température des océans au cours des 50 derniers millions d'années, après l'optimum climatique du début de l'Eocène (Miller et al., 1987 ; Zachos et al., 2001 ; Cramer et al., 2009). En revanche, le Mésozoïque est marqué par des températures plus élevées, en particulier durant le Crétacé. Cet intervalle remarquable a même été décrit comme l'une des périodes les plus chaudes des derniers 300 millions d'années (Frakes, 1979 ; Barron, 1983 ; Hallam, 1985). Dans l'optique de l'étude des mécanismes climatiques affectant un monde en réchauffement, le Crétacé présente donc un intérêt particulier, bien que la position des continents, les conditions atmosphériques et la circulation océanique aient été très différentes de la situation actuelle.

Climat(s) durant le Crétacé

Le Crétacé (-145 Ma à -65 Ma) couvre les derniers 80 millions d'années du Mésozoïque. L'étude de la répartition de la faune, de la flore et les estimations de paléo-températures ont conduit les spécialistes à estimer que le climat y était globalement chaud, de type « *greenhouse* », avec un faible gradient latitudinal de température entre l'équateur et les pôles (Barron, 1983 ; Fischer, 1984 ; Hallam, 1985 ; Huber et al., 1995). Les dernières décennies ont permis de nuancer cette vision, et ont dévoilé de fortes variations des conditions climatiques durant cette longue période de temps (Frakes et al., 1992 ; Kemper, 1987 ; van de Schootbrugge et al., 2000 ; Pucéat et al., 2003 ; Steuber et al., 2005 ; McArthur et al., 2007 ; Pucéat et al.,

2007 ; Friedrich et al., 2012). Ainsi le Crétacé inférieur correspond à une augmentation graduelle des températures entrecoupée d'épisodes plus froids, notamment durant le Valanginien et l'Aptien où des dépôts sédimentaires aux hautes latitudes contenant des minéraux tels que les glendonites suggèrent que les températures étaient suffisamment basses pour produire un englacement temporaire dans les régions polaires (Stoll & Schrag, 1996 ; Price, 1999). La tendance au réchauffement entamée durant le Crétacé inférieur culmine au début du Crétacé supérieur durant l'intervalle Cénomaniens-Turonien, avec des estimations de températures très élevées (Fig. I.1). Un refroidissement progressif est ensuite enregistré du Turonien à la fin du Crétacé (Huber et al., 1995 ; Kolodny & Raab, 1988 ; Veizer et al., 1999 ; Friedrich et al., 2012). La baisse des températures semble s'accroître à partir du Campanien, et certaines études ont même suggéré la possibilité de glaciations épisodiques aux hautes latitudes durant le Maastrichtien (Miller et al., 1999 ; Bowman et al., 2013).

De telles amplitudes thermiques traduisent de profonds bouleversements du climat au cours du Crétacé. Actuellement, la circulation thermohaline des océans constitue une composante majeure du système climatique, du fait de son rôle primordial dans la redistribution de l'excès d'énergie solaire reçue à l'équateur vers les pôles, et de ses interactions complexes avec l'atmosphère (Broecker, 1997). Par conséquent, une connaissance plus approfondie des climats du Crétacé passe par l'étude de la dynamique des océans, en particulier de sa circulation profonde (Thomas, 2004).

L'évolution des domaines océaniques durant le Crétacé

Alors qu'au début du Trias existait encore un supercontinent, la Pangée, celui-ci se morcelle durant le reste du Mésozoïque. Cet éclatement et la forte expansion des océans qui en découle constituent les principales évolutions géodynamiques et paléogéographiques du Crétacé. L'ensemble austral du Gondwana se désolidarise progressivement, d'abord avec les premiers stades de l'ouverture de l'Atlantique Sud entre l'Amérique du sud et l'Afrique à partir de l'Aptien (Moulin et al., 2005 ; Chaboureau et al., 2013), puis par la migration de l'Inde vers le nord, laissant l'Antarctique et l'Australie isolés au pôle sud. Cette évolution a conduit à la formation de l'océan Austral et d'un proto-océan Indien au cours du Crétacé supérieur (Fig. I.2). Dans le même temps, l'Afrique et l'Amérique du Sud se séparent complètement avec l'ouverture de l'Atlantique équatorial qui s'amorce entre l'Albien supérieur et le Coniacien (Plattsch et al., 2001). Son approfondissement durant l'intervalle Santonien-Campanien permet de connecter les eaux profondes de l'Atlantique Sud et Nord (Jones et al., 1995). L'ouverture de l'Atlantique vers le nord se poursuit durant la fin du Mésozoïque jusqu'au Miocène avec l'ouverture du détroit de Fram entre l'archipel du Svalbard et le Groenland (Engen et al., 2008). Ces nouveaux domaines océaniques se construisent au détriment de la Téthys, laquelle diminue progressivement du fait du rapprochement entre l'Afrique et l'Eurasie, notamment dans son secteur ouest, en la réduisant à un corridor sinueux à la fin du Crétacé (Guiraud & Bosworth, 1997 ; Pucéat et al., 2005b). La conséquence principale d'une telle évolution géodynamique est le passage d'une

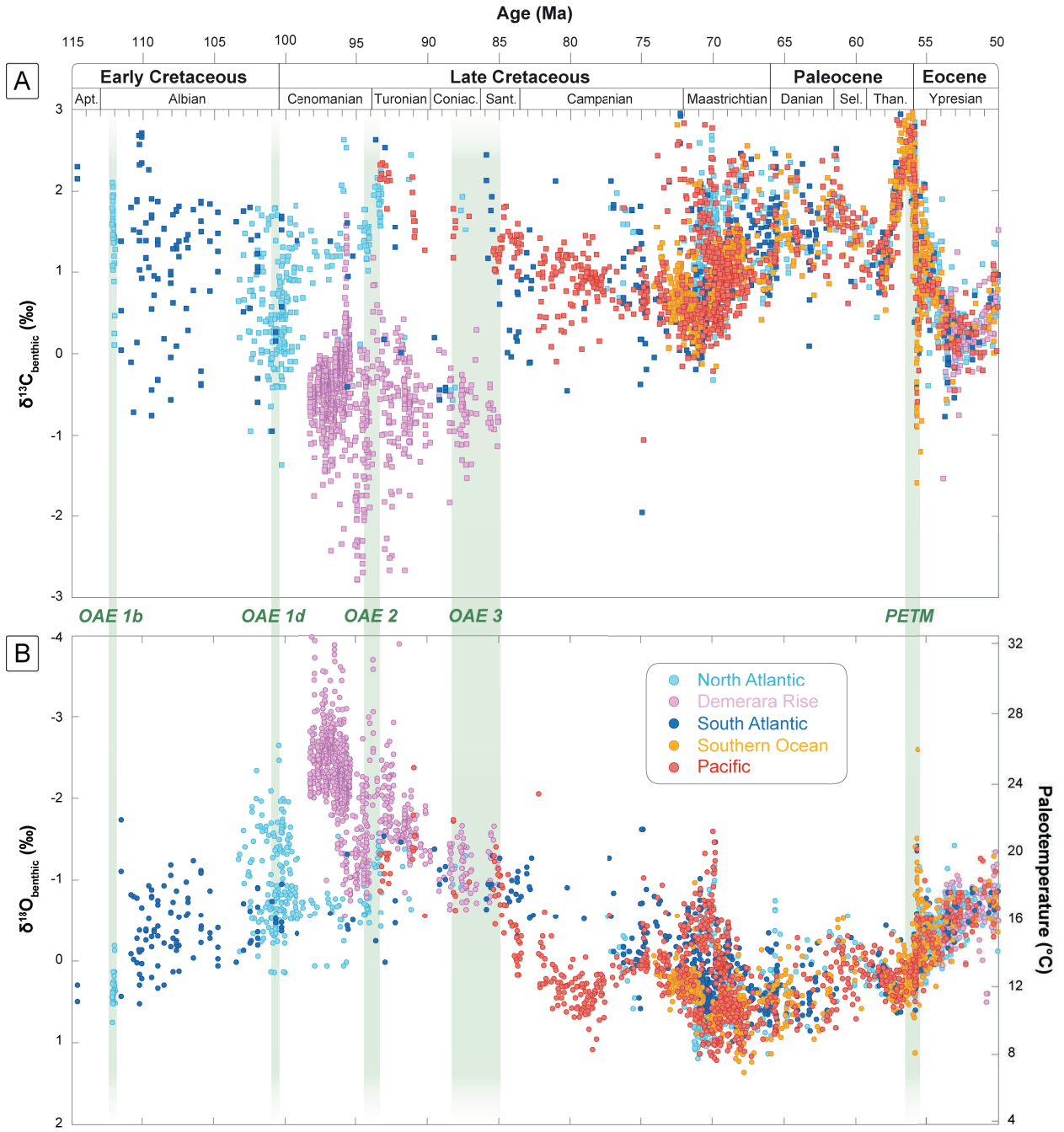


Figure I.1. (A) Compilation des données de $\delta^{13}\text{C}$ et (B) compilation des données de $\delta^{18}\text{O}$ et de paléo-températures des foraminifères benthiques pour le Mésozoïque et le début du Paléogène. La position des sites et les références des données de ces compilations sont détaillées dans l'Annexe 10. Les plages vertes matérialisent les événements anoxiques et le PETM.

géographie avec un océan téthysien en position équatoriale, permettant une circulation circum-équatoriale, à une géographie plus propice à la mise en place d'une circulation océanique méridienne. L'ouverture du domaine atlantique permet une meilleure communication entre les différents bassins, et s'accompagne certainement d'une réorganisation majeure des courants océaniques profonds (Friedrich et al., 2012 ; Murphy & Thomas, 2012 ; Robinson & Vance, 2012).

La création de ces nouveaux espaces océaniques est également liée à des taux d'expansion plus élevés de la croûte océanique à la fin du Crétacé inférieur, entre 120 et 100 Ma environ (Engebretson et al., 1992). La mise en place de lithosphère océanique encore jeune et peu dense a pour conséquence une hausse du niveau marin durant le Crétacé inférieur et au début du Crétacé supérieur, précédant une forte régression à partir du Campanien (Hardenbol et al., 1998). La montée des eaux provoque la formation de vastes mers épicontinentales, à l'origine de corridors entre les différents bassins océaniques, tels que le « *Western Interior Seaway* » à travers l'Amérique du Nord. En parallèle de l'expansion océanique, le milieu du Crétacé est également marqué par d'intenses épisodes de volcanisme intra-plaque liés à l'activité de panaches mantelliques, avec la mise en place de vastes provinces magmatiques (ou LIPs pour « *Large Igneous Provinces* ») à l'origine des trapps et des plateaux océaniques basaltiques (Larson, 1991). Le volcanisme actif conduit à un relargage massif de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, notamment en CO₂ dont les concentrations maximales sont estimées à 2000 ppm (Wallmann, 2001 ; Royer et al., 2004). Ces provinces basaltiques sont également à l'origine de modifications de la profondeur des bassins océaniques, susceptibles d'influencer le trajet des masses d'eau profondes. Par ailleurs, les épisodes éruptifs de ces provinces volcaniques ont été rapprochés de profondes modifications du cycle du carbone mises en évidence par de brusques excursions du $\delta^{13}\text{C}$ se produisant lors d'événements anoxiques océaniques (« *Oceanic Anoxic Events* » ou OAEs) (Fig. I.1). Les OAEs correspondent à des épisodes de quelques centaines de milliers d'années, marqués par des crises affectant les organismes à test calcaire, une acidification potentielle des océans et la dysoxie ou l'anoxie des fonds marins, et le dépôt de « *black shales* », des sédiments fortement enrichis en carbone organique. Ils seraient déclenchés par une hausse brutale des températures suite aux émissions de gaz à effet de serre provenant d'importants épisodes volcaniques (Jenkyns, 2010). A la faveur de ce réchauffement, l'accélération du cycle hydrologique amplifierait l'altération continentale ainsi que les apports en nutriments vers les océans, augmentant la productivité océanique. Les importants flux de matière organique qui en résultent seraient à l'origine de l'appauvrissement en oxygène dans la colonne d'eau, créant de larges aires d'eaux anoxiques favorable au stockage massif de carbone organique dans les sédiments (Schlanger & Jenkyns, 1976 ; Jenkyns, 2010). Un exemple notable, l'OAE 2, se produit durant la transition Cénomanién-Turonien et a été corrélé à la mise en place des plateaux basaltiques des Caraïbes et de Madagascar (Kuroda et al., 2007). Alors que des événements anoxiques se sont produits périodiquement durant l'ensemble du Mésozoïque, ils disparaissent du registre sédimentaire à partir du milieu du Crétacé. Le rôle des changements majeurs de circulation des masses d'eaux influençant la ventilation des océans durant le Crétacé inférieur a été suggéré pour expliquer cette disparition (Erbacher et al., 2001 ; Robinson et al., 2010 ; Trabucho-Alexander et al., 2010 ; Robinson & Vance, 2012).

La circulation océanique durant le Crétacé

Les courants océaniques sont donc susceptibles d'avoir fortement varié au cours du Crétacé, et

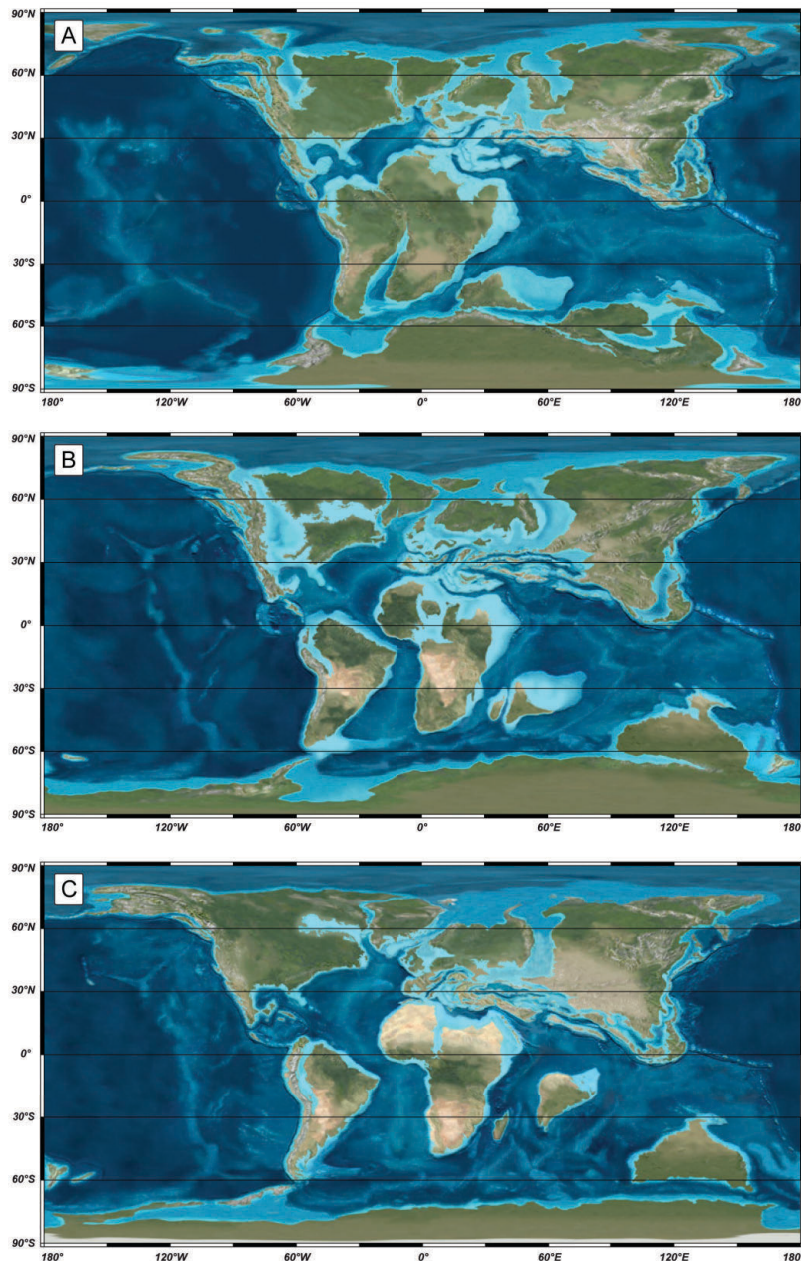


Figure I.2. Evolution de la paléogéographie durant le Crétacé. (A) Albien supérieur (~105 Ma). (B) Cénomaniens inférieur (~100 Ma). (C) Transition Maastrichtien-Danien (65 Ma). Reconstitutions de Blakey (2009).

d'avoir participé aux importantes fluctuations du climat durant cette période. Leur étude est compliquée du fait de l'impossibilité de pratiquer des mesures directes sur ces paléo-masses d'eau afin d'en déterminer les grandeurs conservatives ou non-conservatives, telles que la température, la salinité ou encore leur teneur en nutriments. La reconstitution de ces caractéristiques s'effectue par conséquent de manière indirecte, en utilisant les empreintes chimiques laissées dans les sédiments contemporains des océans du Crétacé. Pour une période aussi reculée, peu d'indicateurs permettent de tracer efficacement le parcours des masses d'eau ou leur provenance géographique. Initialement, les hypothèses sur la paléo-circulation océanique se sont principalement basées sur les mesures des isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères benthiques et planctoniques (Barrera, 1994 ; Barrera et al., 1997 ; Friedrich et al., 2004 ; Friedrich et al., 2009). Les isotopes de l'oxygène permettent en effet de caractériser la température d'une

masse d'eau profonde, tandis que la composition en isotopes du carbone peut être reliée à son âge, c'est-à-dire au temps passé depuis qu'elle a quitté la surface, et ainsi estimer son éloignement depuis sa zone de production. Ces interprétations directes sont cependant rendues délicates du fait de la sensibilité du $\delta^{18}\text{O}$ aux effets locaux de salinité et aux volumes de glaces aux pôles, et de l'influence de la productivité biologique dans les eaux de surface sur le $\delta^{13}\text{C}$ (Thomas, 2005 ; Cramer et al., 2011). Parallèlement à ces études géochimiques, le développement de modèles numériques a permis de simuler la circulation océanique et de proposer des scénarios pour les paléo-courants et les zones de plongement des masses d'eau durant le Crétacé (Barron et al., 1995 ; Poulsen et al., 2001 ; Otto-Bliesner et al., 2002 ; Pucéat et al., 2005a ; Hunter et al., 2008 ; Craggs et al., 2012).

Depuis une trentaine d'années, les études paléo-océanographiques intègrent les isotopes du néodyme, un outil permettant de tracer de manière directe la provenance et le trajet des masses d'eau, ainsi que d'estimer leur mélange (Amakawa et al., 2000 ; Lacan & Jeandel, 2001 ; Frank, 2002 ; Goldstein & Hemming, 2003 ; Lacan & Jeandel, 2005a ; Amakawa et al., 2009 ; van de Flierdt, 2010 ; Lacan et al., 2012). D'abord utilisés avec succès comme traceur de la circulation océanique actuelle, ils ont été progressivement appliqués à des périodes de plus en plus reculées, en utilisant différents supports contenus dans les archives sédimentaires afin d'extraire le signal isotopique des océans disparus (Shaw & Wasserburg, 1985 ; Staudigel et al., 1985 ; Grandjean et al., 1987 ; Stille, 1992 ; Martin & Scher, 2004). Ces dernières années ont vu un engouement particulier pour le Crétacé, avec des études souvent complémentaires entre les isotopes du l'oxygène, du carbone et du néodyme (Frank et al., 2005 ; Pucéat et al., 2005b ; Jiménez Berrocoso et al., 2010 ; Jung et al., 2013).

Bien que les hypothèses proposées ne s'accordent pas toutes concernant la circulation des masses d'eau profondes et leurs zones sources, certains scénarios émergent progressivement dans la littérature. La mise en place d'une zone de plongement a été proposée dans le secteur atlantique de l'océan Austral durant le Crétacé supérieur (Robinson et al., 2010 ; Murphy & Thomas, 2012), mais l'expansion des courants profonds qui résultent de cette convection australe dans l'océan Atlantique, alors en voie d'ouverture, fait toujours débat (Martin et al., 2012 ; Robinson et al., 2012 ; Murphy & Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013). D'autres études ont suggéré la formation d'eaux profondes dans les hautes et basses latitudes de l'Atlantique du Nord (MacLeod et al., 2008 ; MacLeod et al., 2011 ; Martin et al., 2012). Le nord et le sud de l'océan Pacifique ont également été présentés comme des zones sources potentielles (Thomas, 2004 ; Hague et al., 2012). Ces travaux se sont toutefois focalisés sur les bassins océaniques, et les données isotopiques provenant des marges continentales susceptibles de fournir des points de comparaison entre la signature dans les zones sources et la signature océanique restent très peu nombreuses concernant le Crétacé (Grandjean et al., 1988 ; Pucéat et al., 2005b ; Soudry et al., 2006 ; Charbonnier et al., 2012). Par conséquent, il n'existe à ce jour aucun consensus réel sur l'organisation des masses d'eaux océaniques durant le Crétacé.

Problématique et objectifs

La présente étude est focalisée sur la circulation océanique du Crétacé, et plus particulièrement sur la circulation profonde du Crétacé supérieur. Cet intervalle remarquable est marqué par le refroidissement progressif depuis le maximum thermique du Cénomani-Turonien jusqu'au milieu du Maastrichtien, par des changements géodynamiques majeurs, et par la disparition des événements d'anoxie des fonds océaniques à grande échelle. L'approche est principalement fondée sur la caractérisation du signal isotopique en néodyme des masses d'eau. Ce travail passera dans un premier temps par une phase analytique, afin d'acquérir de nouvelles données isotopiques dans des aires géographiques stratégiques ciblant à la fois les eaux néritiques proches des potentielles régions sources d'eaux profondes, les zones de bassins océaniques ou les périodes de temps encore peu documentées, et les paléo-passages entre bassins. La thèse porte en particulier sur les zones cruciales du Pacifique Nord, de l'Atlantique et de l'océan Austral. Dans un second temps, une compilation des données isotopiques du néodyme, aussi exhaustive que possible pour l'ensemble du Crétacé, fournira un cadre critique pour l'interprétation de ces nouvelles valeurs. L'examen de l'ensemble des données disponibles permettra de caractériser l'évolution des valeurs isotopiques et de formuler des hypothèses sur les lieux de production et le trajet des masses d'eau profondes. Enfin, cette étude sera couplée avec de nouvelles modélisations numériques, afin d'examiner si les hypothèses formulées sont physiquement possibles et de déterminer en retour l'influence de la géographie et des températures sur la circulation des masses d'eau et leurs liens avec les variations du climat.

Partie 1

Néodyme, océanographie et paléo-océanographie

Partie 1

Néodyme, océanographie et paléo-océanographie

1. Le néodyme comme traceur de la circulation océanique

1.1. Généralités sur le néodyme

Le néodyme (Nd) est un élément chimique faisant partie de la série des lanthanides, constitué de quinze éléments allant du lanthane au lutétium. Avec le scandium et l'yttrium, ils sont souvent désignés sous le nom de « terres rares », bien que ce terme renvoie plus à leurs faibles concentrations dans les gisements miniers qu'à une réelle rareté sur Terre. On les regroupe souvent en différentes catégories par masses atomiques croissante, avec les « terres rares légères » (ou LREE pour « *Light Rare Earth Elements* » : La, Ce, Pr et Nd), les « terres rares intermédiaires » (ou MREE pour « *Middle Rare Earth Elements* » : Pm, Sm, Eu, Gd, Tb), et les « terres rares lourdes » (ou HREE pour « *Heavy Rare Earth Elements* » : Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu).

Le néodyme peut se rencontrer sous la forme de sept isotopes naturels, dont deux sont radiogéniques (le ^{142}Nd et le ^{143}Nd), et deux autres sont radioactifs (le ^{144}Nd et le ^{150}Nd). Ces derniers ont cependant des durées de demi-vie suffisamment longues (supérieures à 10^{15} années) pour qu'ils soient considérés comme des isotopes stables à l'échelle de l'histoire de la Terre. L'isotope 147 du samarium (^{147}Sm) se désintègre en ^{143}Nd selon une période de demi-vie de 106 Ga, soit $\lambda = 6,54 \cdot 10^{-12}$ (Lugmair & Marti, 1977). Durant la formation du système solaire, les terres rares ont intégré préférentiellement les phases solides du fait de leur comportement réfractaire. On considère donc que la composition totale de la Terre partage les mêmes rapports isotopiques $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ que les chondrites (DePaolo & Wasserburg, 1976 ; Goldstein & Hemming, 2003). Cependant, la différenciation de la Terre a provoqué une répartition distincte du Sm et du Nd selon les différentes couches. Le Nd est en effet légèrement plus incompatible que le Sm, c'est-à-dire qu'il a une plus grande affinité avec la phase liquide lors de la fusion partielle des roches. En revanche, le processus de fusion-recristallisation ne s'accompagne pas d'un fractionnement isotopique des isotopes du Nd ou du Sm. Au fil des millions d'années de leur formation, les roches continentales issues de la fusion partielle du manteau se sont trouvées appauvries en ^{147}Sm et donc en ^{143}Nd , par rapport au manteau sous-jacent. Les roches issues de la croûte continentale sont ainsi caractérisées par un rapport isotopique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus faible que les roches mantelliques. A l'inverse, la fusion partielle de roches mantelliques résiduelles, enrichies en ^{147}Sm , est à l'origine d'un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus élevé dans les roches volcaniques et dans la croûte océanique (Fig. 1.1).

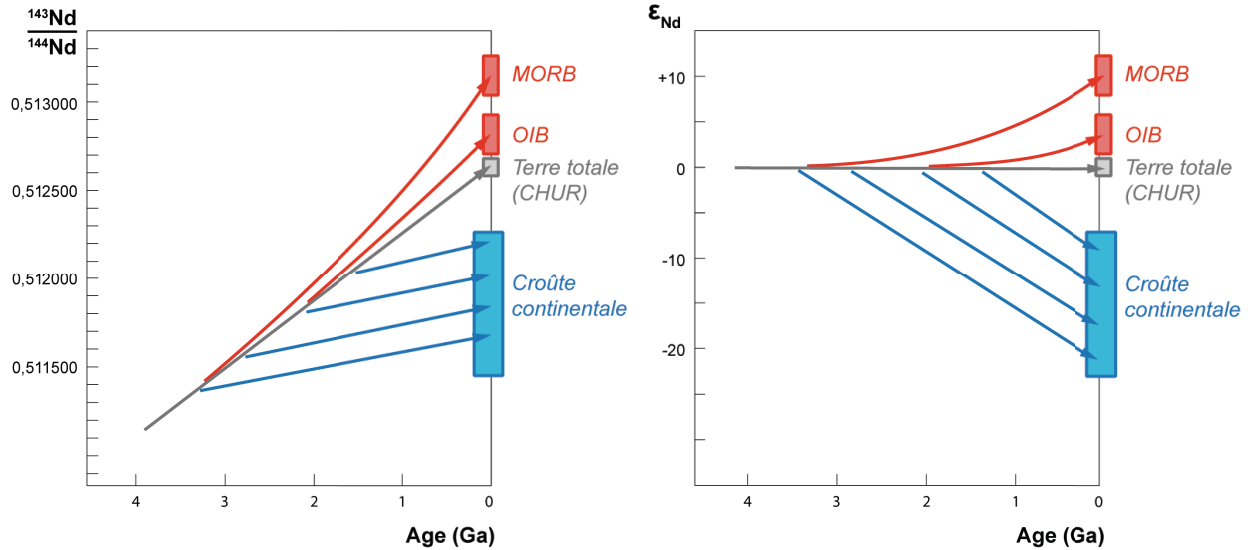


Figure 1.1. Evolution du rapport isotopique en néodyme au cours du temps des différents réservoirs terrestres (d'après O' Nions et al., 1978).

Une roche donnée est donc caractérisée par un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ fonction de son origine (crustale, mantellique) et de son âge. Cependant, ce rapport varie très peu d'un échantillon à l'autre, du fait de la longue période de demi-vie du ^{147}Sm . On utilise par conséquent la notation ϵ_{Nd} désignant la déviation du rapport isotopique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ d'un échantillon par rapport à celui des météorites chondritiques (« CHondritic Uniform Reservoir » ou CHUR), considéré comme équivalent à la composition de la Terre totale, exprimée en partie par 10000 ou unités- ϵ .

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left[\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \times 10000$$

1.2. Terres rares et isotopes du néodyme dans les océans actuels

1.2.1. Les terres rares dans les océans

Les terres rares dissoutes dans les eaux des océans sont généralement présentes sous forme de complexes avec des ions carbonates (Cantrell & Byrne, 1987). Mais bien que dérivant de l'érosion des roches exposées sur les continents, les terres rares sont en moyenne 10 fois moins concentrées dans l'eau de mer que dans l'eau des rivières, avec des teneurs très faibles, de l'ordre de la picomole par litre (ou $10^{-6} \text{ mg.L}^{-1}$). Cela serait lié à l'adsorption et la co-précipitation progressive des terres rares par les oxydes et les particules présentes dans la colonne d'eau lors du trajet le long des rivières et des estuaires (Goldstein & Jacobsen, 1987 ; Elderfield, 1988 ; Tachikawa et al., 1997). On constate de plus un enrichissement

significatif en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères dans l'eau de mer, ce qui serait dû à une adsorption préférentielle des LREE par les particules de la colonne d'eau par rapport aux HREE, celles-ci restant mieux en suspension sous forme de complexes (Elderfield et al., 1990 ; Byrne & Kim, 1990) (Fig. 1.2).

Les isotopes du néodyme ainsi que les autres terres rares ne subissent pas de fractionnement par l'activité des organismes marins, du fait qu'ils n'entrent pas dans les processus biologiques, à l'exception du cérium (Ce). Ce dernier est également un bon indicateur de l'oxygénation de la colonne d'eau, du fait qu'il peut s'oxyder en Ce^{4+} , à la différence des autres terres rares qui n'existent que sous forme trivalente dans les océans (Holser, 1997). Le Ce peut ainsi entrer dans la formation des oxydes et précipiter avec eux dans la colonne d'eau, à la différence des autres terres rares qui ne sont que potentiellement adsorbées ou co-précipitées par ces oxydes. Ces processus expliquent l'anomalie négative en cérium constatée dans les spectres de terres rares typiques de l'eau de mer (Fig. 1.2).

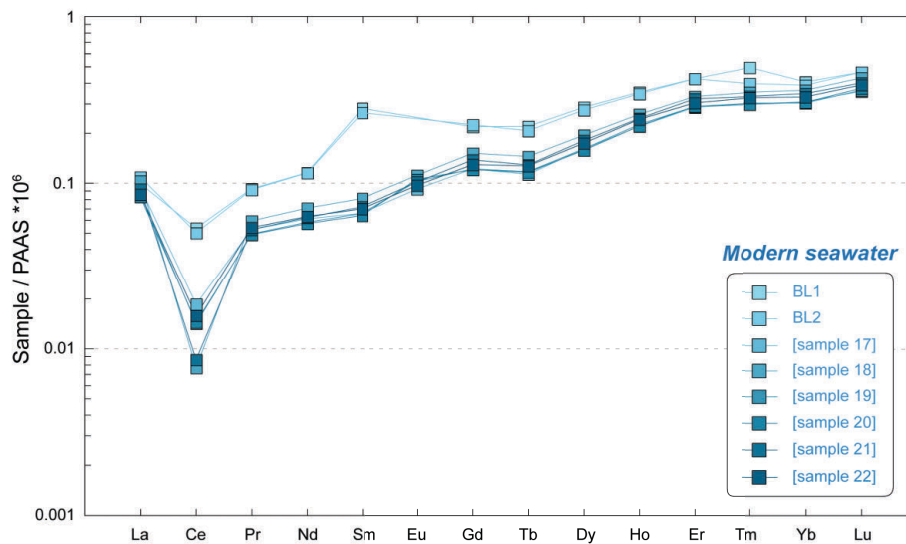


Figure 1.2. Spectres de terres rares typiques de l'eau de mer sélectionnés dans la littérature (BL1 et BL2 : Arraes-Mescoff et al., 2001 ; [sample 17] à [sample 22] : Zhang et al., 2008). Les concentrations sont normalisées à celles du PAAS (« *Post-Archean Australian Shale* » ; Taylor & McLennan, 1985) et multipliées par 10⁶. Pour le détail des données et des calculs, se reporter à l'Annexe 5.

1.2.2. La composition isotopique en Nd comme traceur de la circulation océanique actuelle

Les sources intra-océaniques (volcanisme sous-marin, circulation hydrothermale au niveau des dorsales) sont considérées comme insignifiantes, du fait du piégeage du néodyme par les oxydes précipitant à la sortie des conduits hydrothermaux lors de la rencontre avec l'eau de mer (Piepgras et al., 1979 ; Elderfield, 1988 ; German et al., 1990 ; Halliday et al., 1992). Le néodyme présent dans l'eau de mer est donc essentiellement d'origine continentale (Fig. 1.3). S'il est admis que le néodyme est apporté aux océans par l'érosion continentale, les processus à l'origine de cet apport restent toujours discutés. En particulier, des incertitudes subsistent concernant les importances respectives des apports par les rivières (charge dissoute et

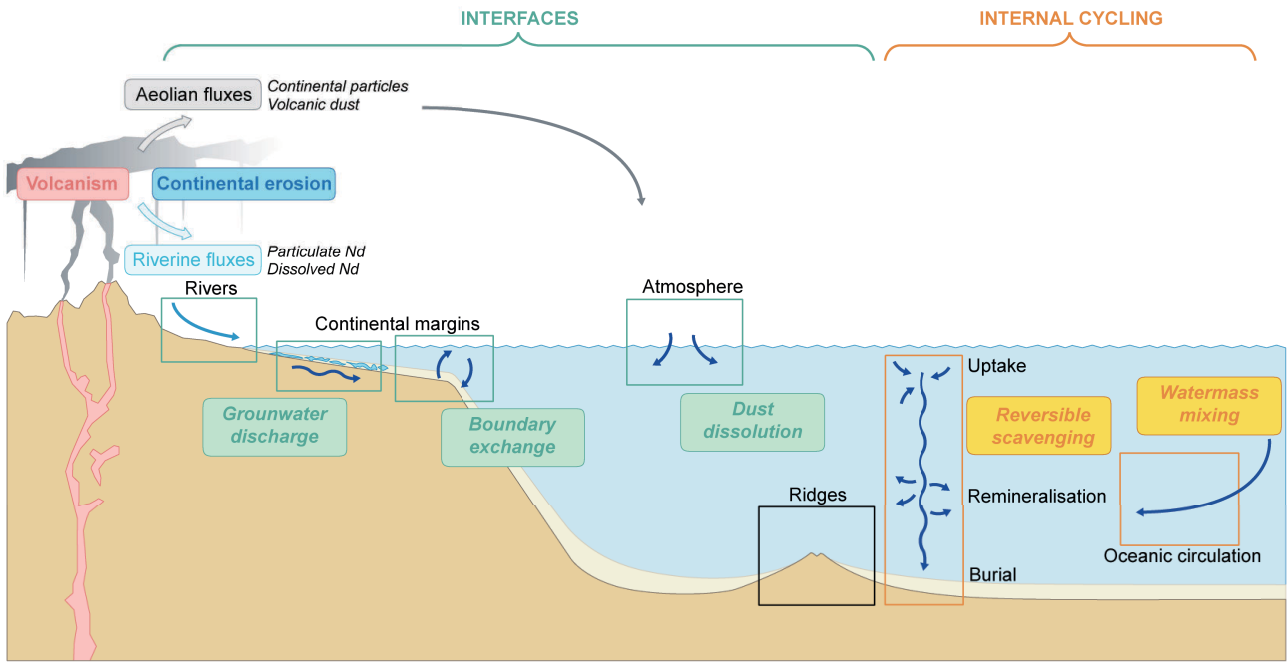


Figure 1.3. Représentation schématique des sources et des puits de néodyme dans les océans. Dans les encadrés figurent les principales interfaces et les processus océaniques internes modifiant la distribution du néodyme (d'après GEOTRACES ; URL : <http://www.geotraces.org/science/science-plan#>).

particulaire), le vent (poussières volcaniques, érosion éolienne), ainsi que les apports par d'autres processus plus récemment mis en avant, tels que les échanges entre les sédiments déposés au niveau des marges et l'eau de mer ambiante, ou encore les apports d'eaux souterraines. Ces processus seront abordés plus en détail dans la section 1.3. ci-dessous.

La masse atomique élevée du néodyme évite le fractionnement isotopique lors des processus érosifs ou biogéochimiques, et la signature isotopique d'une masse d'eau dérive par conséquent de la composition particulière des masses continentales adjacentes. Du fait de la grande hétérogénéité des âges et de la nature des roches présentes sur les différents continents, chaque bassin océanique reçoit une signature isotopique qui lui est propre et qui dépend de la composition isotopique des terrains érodés sur son pourtour. Le temps de résidence du néodyme dans les océans est estimé entre 300 et 600 ans (Tachikawa et al., 2003 ; Arsouze et al., 2009), une durée bien inférieure aux 1500 ans nécessaires au mélange global des océans (Broecker & Peng, 1982). De plus, on considère généralement que la composition isotopique en néodyme d'une masse d'eau est une grandeur conservative, c'est-à-dire que l' ϵ_{Nd} acquis est préservé même une fois la masse d'eau éloignée des continents, et seul un mélange entre différentes masses d'eau peut affecter cette signature. Par conséquent, chaque masse d'eau conserve une signature qui lui est propre, et la composition isotopique acquise dans sa zone de plongement peut être exportée le long de son trajet, sous réserve de modification par la suite par mélange de masses d'eau. Un changement de valeur d' ϵ_{Nd} d'une masse d'eau profonde peut ainsi refléter soit un changement de circulation océanique, soit une modification de la nature du matériel érodé dans les zones sources de plongée des eaux (Frank et al., 2003). Toutefois, des exceptions locales au

comportement conservatif du néodyme ont été récemment discutées, notamment concernant les eaux profondes du Pacifique ouest au niveau de l'équateur (Horikawa et al., 2011).

Dans le cas des océans actuels, la composition des masses continentales érodées, le comportement des isotopes du néodyme et le trajet de la circulation thermohaline globale expliquent la grande hétérogénéité des valeurs d' ϵ_{Nd} des différents bassins océaniques. Depuis les années 60, des mesures directes sur l'eau de mer ont permis de caractériser les signatures isotopiques des grandes masses d'eau et de mieux comprendre leur circulation et leurs mélanges. Une compilation a été réalisée par Lacan et al. (2012), et mise à jour (K. Tachikawa, *comm. pers.* ; Lacan et al., 2013) afin d'intégrer les dernières publications en date pour un total de 1409 données d'eau de mer (Bayon et al., 2011 ; Carter et al., 2012 ; Grasse et al., 2012 ; Singh et al., 2012 ; Stichel et al., 2012 ; Ehlert et al., 2013 ; Jeandel et al., 2013 ; Rousseau, 2013 ; Werner et al., 2013). Par ailleurs, Jeandel et al. (2007) ont compilé des données de composition isotopique de sédiments dérivant de l'érosion continentale dans des zones susceptibles d'influencer la composition isotopique des océans voisins. Ces données comprennent des échantillons de roches provenant de régions de forte ablation éolienne, de zones volcaniques, de charge de fond de rivières, et des sédiments des marges continentales. Cette compilation a été mise à jour dans le cadre de cette thèse pour un total de 323 données (Roy et al., 2007 ; van de Flierdt et al., 2007 ; Bayon et al., 2011 ; Carter et al., 2012 ; Ehlert et al., 2013 ; Werner et al., 2013). Les détails de cette base de données pour les sédiments sont reportés intégralement dans l'Annexe 4.

Les données issues de ces deux compilations sont présentées sur la Figure 1.4 pour les eaux de surface, intermédiaires, profondes et de fond, et la Figure 1.5 pour les sédiments des marges continentales et leurs zones sources (charge solide des rivières et aires continentales d'ablation éolienne). Les eaux profondes de l'Atlantique sont caractérisées par les valeurs les moins radiogéniques (~ -12 unités- ϵ), car alimentées par la plongée des eaux dans les mers nordiques (mers du Groenland et de Norvège) (~ -10 à -12) et la mer du Labrador (inférieures à -20), des secteurs influencés en grande partie par le néodyme apporté par l'érosion des vieux cratons archéens (Dickson & Brown, 1994 ; Lacan & Jeandel, 2005a). On remarque que les valeurs du secteur nordique sont plus radiogéniques, ce qui est imputable à la grande hétérogénéité des terrains érodés, avec des apports volcaniques dans des régions telles que l'Islande et certaines zones du Groenland (Lacan & Jeandel, 2004a ; Lacan & Jeandel, 2004b). A l'opposé, le Pacifique est caractérisé par les valeurs d' ϵ_{Nd} des eaux les plus radiogéniques, le plus souvent supérieures à -5 unités- ϵ , du fait d'apports en néodyme provenant de l'érosion du matériel mantellique récent mis en place par le volcanisme des nombreuses zones de subduction péri-océaniques (Lacan & Jeandel, 2001 ; Amakawa et al., 2004a ; Amakawa et al., 2004b ; Amakawa et al., 2009 ; Horikawa et al., 2011). Entre ces deux extrêmes, l'océan Austral montre des valeurs intermédiaires (~ -8 unités- ϵ) qui sont le résultat du puissant mélange par le courant circum-antarctique des eaux peu radiogéniques de l'Atlantique et des eaux très radiogéniques du Pacifique (Piegras & Wasserburg, 1982 ; Jeandel, 1993 ; Rickli et al., 2009 ; Carter et al., 2012). Les eaux profondes de l'océan Indien étant issues directement de ce mélange, leur signature est également proches de -8 (Bertram & Elderfield, 1993 ; Jeandel et al., 1998 ; Amakawa et al., 2000 ; Tazoe et al., 2011). Des

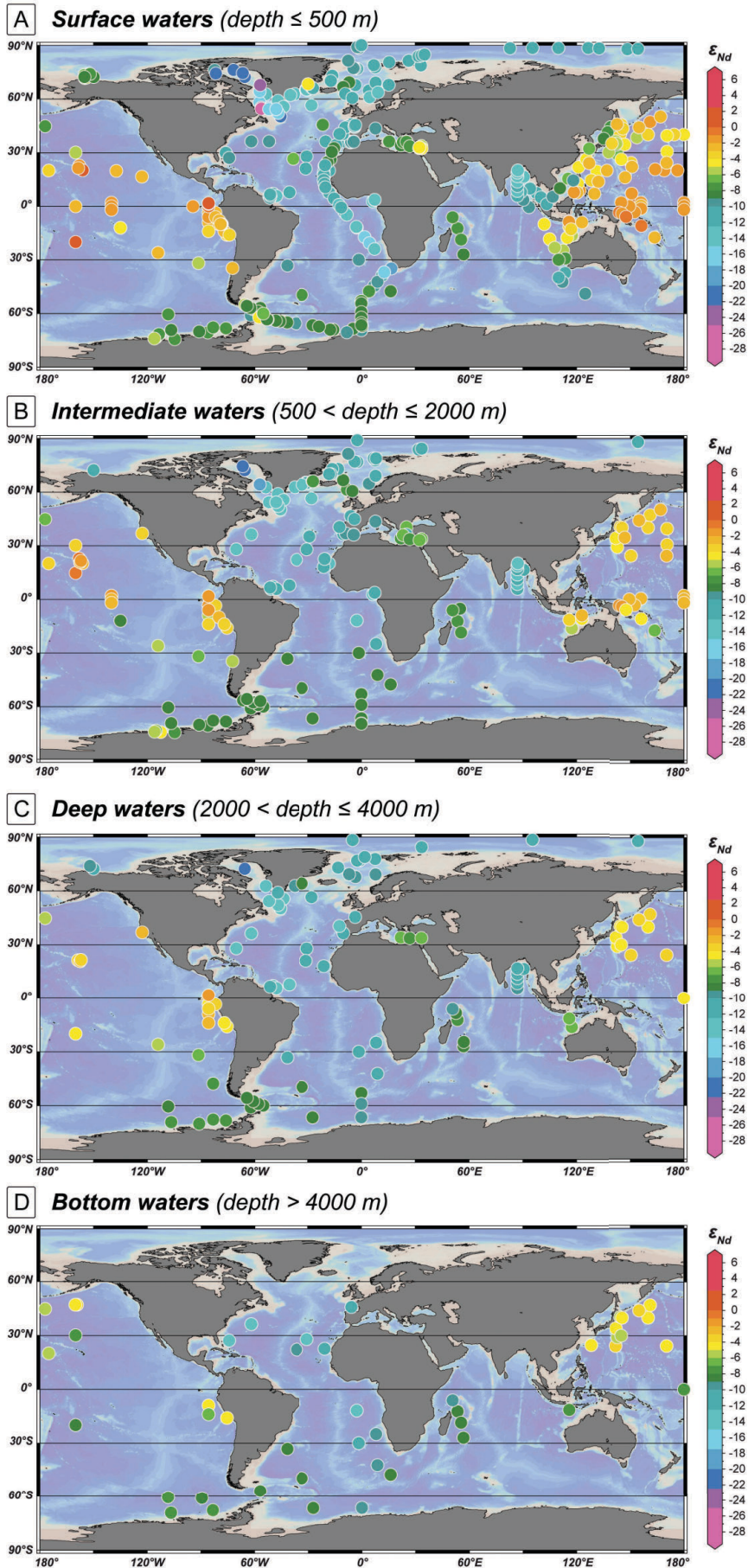


Figure 1.4. Compilation des valeurs d' ϵ_{Nd} pour l'eau de mer des océans actuels pour les eaux de surfaces (A), les eaux intermédiaires (B), les eaux profondes (C) et les eaux de fond (D) (d'après K. Tachikawa, *comm. pers.*). Pour un intervalle de profondeur donné, chaque valeur reportée sur une carte correspond à la moyenne des valeurs d' ϵ_{Nd} disponibles sur cet intervalle le long d'un même profil.

exceptions demeurent près des côtes de l'Inde, influencées par les apports continentaux peu radiogéniques des grands fleuves tels que le Gange, ou aux environs de l'Indonésie, où se déversent les eaux radiogéniques du Pacifique (Jeandel et al., 1998 ; Amakawa et al., 2000 ; Singh et al., 2012). La mer Méditerranée montre également des valeurs intermédiaires (généralement entre ~ -7 et -12 unité- ϵ), avec les valeurs les plus radiogéniques dans sa partie orientale, mais les masses d'eau méditerranéenne ne présentent pas d'impact réel sur la signature des eaux profondes de l'Atlantique (Piepgras & Wasserburg, 1983 ; Spivack & Wasserburg, 1988 ; Henry et al., 1994 ; Tachikawa et al., 2004).

Le long d'une colonne d'eau, les valeurs d' ϵ_{Nd} sont souvent variables et reflètent les compositions des masses d'eau présentes à différentes profondeurs. Elles s'accordent avec les variations d'autres traceurs des propriétés des masses d'eau tels que la salinité, la concentration en silice (von Blanckenburg, 1999 ; Golstein & Hemming, 2003) ou la concentration en nutriment, comme les phosphates (Horikawa et al., 2011) (Fig 1.6). La signature isotopique en néodyme semble ainsi clairement liée aux différentes masses d'eau présentes dans les différents bassins océaniques.

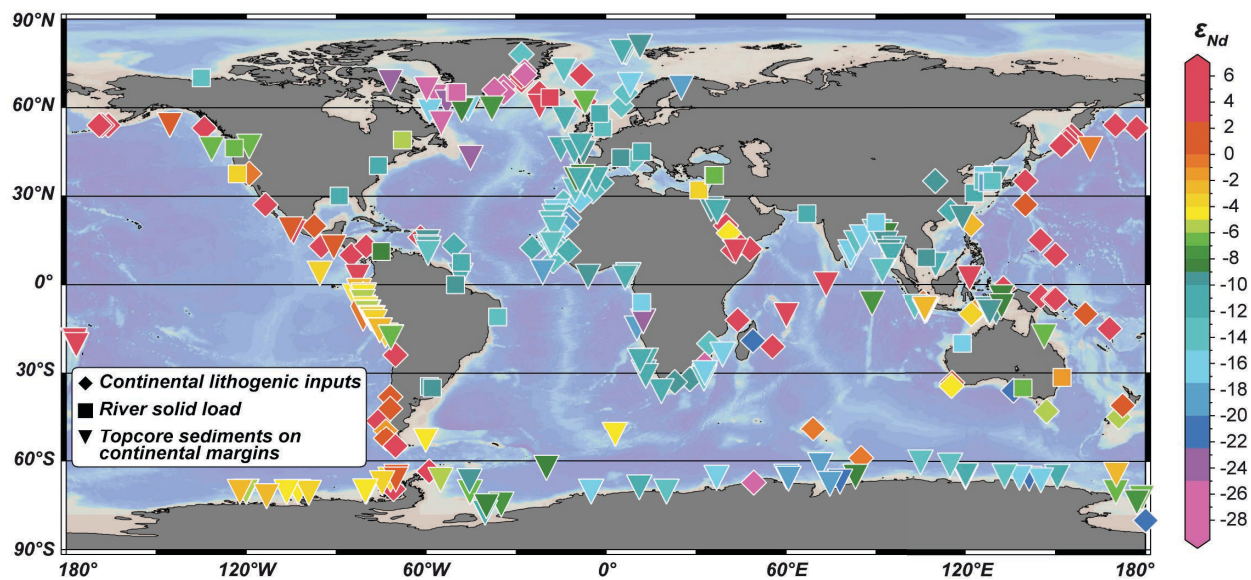


Figure 1.5. Compilation des valeurs d' ϵ_{Nd} pour les sédiments continentaux (losanges), la charge de fond des rivières (carrés), et les sédiments de sommet de forage de marges continentales (triangles renversés). D'après la compilation de Jeandel et al. (2007) partiellement remise à jour (Roy et al., 2007 ; van de Flierdt et al., 2007 ; Bayon et al., 2011 ; Carter et al., 2012 ; Ehlert et al., 2013 ; Werner et al., 2013). La base de données est intégralement retranscrite dans l'Annexe 4.

1.3. Budget en néodyme des océans et comportements non-conservatifs du néodyme

1.3.1. Les sources de néodyme dans les océans

Si le principe d'utilisation du néodyme comme traceur océanique est en apparence relativement simple, les processus associés sont en réalité plus complexes. A ce jour, des incertitudes demeurent concernant la quantification des différents flux continentaux de néodyme reçus par les océans. La plupart des

auteurs s'accordent néanmoins sur le fait que les rivières ne constituent pas la source principale du néodyme sous forme dissoute dans l'eau de mer. Comme on l'a vu précédemment, l'adsorption progressive par les particules présentes dans la colonne d'eau durant le passage dans les rivières puis dans les mers, avec une préférence pour les LREE par rapport aux HREE, serait la cause de la faible concentration en terres rares dans les océans. En particulier, les changements entre l'eau douce des rivières et l'eau des océans s'accompagnent du piégeage d'une grande partie des terres rares dans les sédiments des estuaires, car ces phénomènes sont très sensibles aux variations de salinité et aux conditions d'oxydo-réduction et de pH (Goldstein & Jacobsen, 1987 ; Sholkovitz, 1993). Mais certains auteurs ont également proposé qu'un relargage dans les eaux des océans pourrait avoir lieu dans les parties plus distales des estuaires (Sholkovitz, 1995 ; Gschneidner et al., 2002 ; Deepulal et al., 2012).

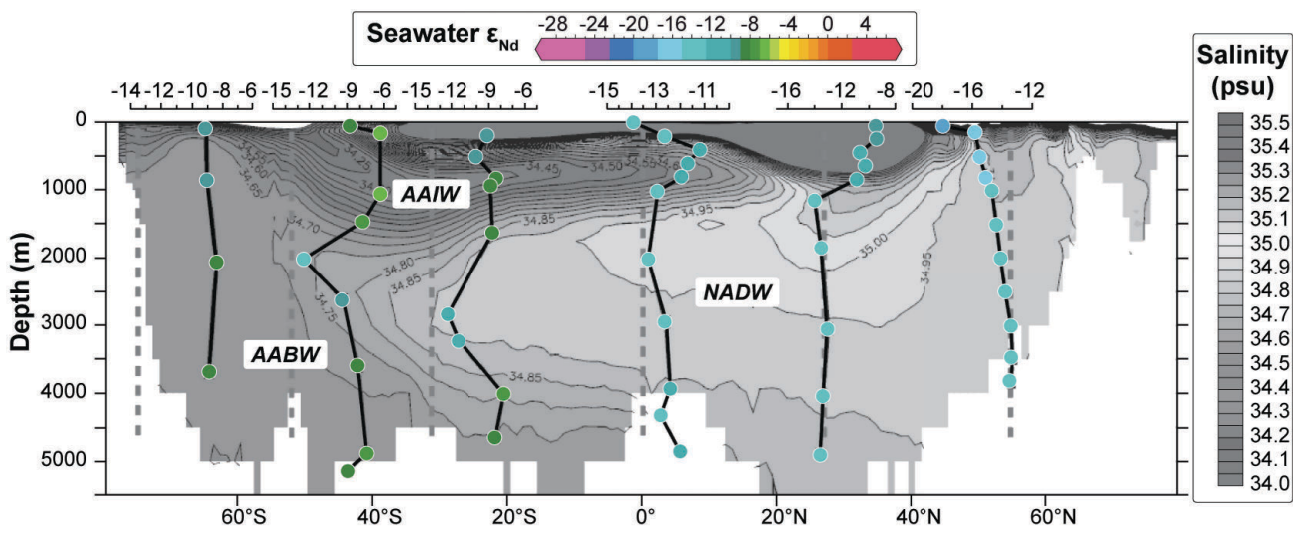


Figure 1.6. Transect nord-sud de l'Atlantique ouest montrant la distribution des masses d'eau mises en évidence par la correspondance entre les profils d' ϵ_{Nd} (ronds colorés) et les variations de la salinité (d'après von Blanckenburg, 1999). Les eaux salées et très peu radiogéniques de la NADW (*North Atlantic Deep Water*) s'écoulent vers le sud et s'intercalent entre les eaux très froides, moins salées et plus radiogéniques de l'AABW (*Antarctic Bottom Water*), et celles plus chaudes et peu salées de l'AAIW (*Antarctic Intermediate Water*). Les lignes en pointillés gris indiquent la valeur de 13,5 unités- ϵ , typique de la NADW dans l'Atlantique nord.

Le néodyme des continents peut également être transmis indirectement aux océans via la dissolution de particules terrigènes. Les particules éoliennes ont été ainsi considérées comme une autre source importante de néodyme, notamment dans les eaux de surface (Goldstein et al., 1984 ; Taylor & McLennan, 1985 ; Tachikawa et al., 1999a). En particulier, certains auteurs ont postulé pour une plus grande solubilité des particules volcanogéniques, provoquant un plus grand apport en néodyme dissout dans les régions volcaniques comme le pourtour de l'océan Pacifique (Albarède & Goldstein, 1992 ; Jones et al., 1994). Cependant, les tentatives de calcul du budget en néodyme des océans ne prenant en compte que la charge des rivières et les flux éoliens font apparaître des estimations de temps de résidence du néodyme beaucoup trop longues, supérieures au temps de mélange océanique. Ceci est impossible au vu de l'hétérogénéité des valeurs d' ϵ_{Nd} existant entre les bassins océaniques, suggérant au contraire un temps de résidence bien plus

court (Bertram & Elderfield, 1993 ; Tachikawa et al., 2003 ; van de Flierdt et al., 2004). Aussi, la résolution du budget en néodyme des océans passe-t-il par l'identification de flux supplémentaires.

La majeure partie du néodyme pourrait transiter jusqu'aux océans via la charge de fond et surtout la charge en suspension, notamment la phase colloïdale (Ingri et al., 2000). Cependant, le fait que la charge particulaire des rivières est fonction du climat, de la variabilité saisonnière, la nature des matériaux érodés, ou des sols drainés, rend les estimations de ces flux difficiles. Plus récemment, le rôle du relargage de néodyme par l'écoulement des eaux souterraines vers les marges continentales a été proposé comme autre source importante de néodyme pour les océans (Johannesson & Burdige, 2007). Mais c'est sur le rôle prépondérant des échanges entre particules et eau de mer au niveau des marges continentales que l'attention s'est progressivement tournée ces dernières années. Non seulement ces échanges seraient la principale source de néodyme sous forme dissoute dans les océans, mais ils seraient également responsables d'importantes modifications des signatures isotopiques des masses d'eau (Tachikawa et al., 2003 ; Lacan & Jeandel, 2005b ; Horikawa et al., 2011) (Fig. 1.3). Malgré ces incertitudes, il est important de remarquer que toutes ces sources potentielles dérivent principalement de l'érosion des continents adjacents.

1.3.2. Le « Nd paradox » et le « reversible scavenging »

L'hétérogénéité des valeurs d' ϵ_{Nd} entre les différents bassins océaniques semble attester d'un temps de résidence inférieur au temps de mélange des océans. Toutefois, l'examen de la distribution des concentrations en néodyme (notées [Nd] dans la suite du texte) dans les océans suggère au contraire un temps de résidence beaucoup plus long, ainsi que l'existence d'apports en néodyme supplémentaires le long du trajet d'une masse d'eau. En effet, la [Nd] dans une colonne d'eau de mer diminue dans les premières centaines de mètres sous la surface, puis augmente avec la profondeur, tandis que les valeurs de [Nd] des eaux profondes s'élèvent le long de la circulation thermohaline. Ainsi, les valeurs s'échelonnent typiquement de ~ 10 en surface à ~ 20 pmol.kg⁻¹ en profondeur dans l'Atlantique, contre ~ 20 à ~ 40 pmol.kg⁻¹ dans le Pacifique (Goldstein & Hemming, 2003). Cet accroissement des valeurs de [Nd] ne tient généralement pas compte des changements de masses d'eau. Par exemple, dans l'Atlantique nord, la partie supérieure des eaux profondes de la NADW (pour « *North Atlantic Deep Waters* ») montre une diminution des valeurs d' ϵ_{Nd} sans changement de [Nd], à l'inverse de la partie inférieure de la NADW qui est caractérisée par des valeurs d' ϵ_{Nd} constantes pour des [Nd] augmentant avec la profondeur (Lambelet et al., 2013 ; van de Flierdt et al., 2012). Bien que les terres rares n'entrent pas dans les processus biologiques (à l'exception du Ce), ce comportement ressemble fortement à celui de la concentration des nutriments (comme les phosphates) ou la silice dissoute dans l'eau de mer. Ces éléments subissent en effet un captage (ou « *scavenging* ») en surface par les organismes planctoniques, puis un relargage par dissolution (ou reminéralisation) en profondeur suite à la mort et au trajet vers le fond de ces organismes, provoquant une augmentation de leur concentration à la base de la colonne d'eau (Elderfield & Greaves, 1982 ; Nozaki & Alibo, 2003).

Le découplage entre le comportement des compositions isotopiques, impliquant un temps de résidence court dans les océans, et le comportement des concentrations de résidence en néodyme, suggérant au contraire un temps de résidence plus long, a été baptisé le « *Nd paradox* » (Bertram & Elderfield, 1993 ; Jeandel et al., 1995 ; Jeandel et al., 1998 ; Tachikawa et al., 1997 ; Lacan & Jeandel, 2001). Pour tenter d'expliquer ce paradoxe, des transferts verticaux de néodyme, analogues au captage en surface couplé à une reminéralisation en profondeur affectant les nutriments, ont été postulés par certains auteurs (Henry et al., 1994 ; Jeandel et al., 1995 ; Tachikawa et al., 1999b). Ces processus verticaux se surimposeraient de manière plus ou moins prononcée selon les régions aux processus horizontaux associés à la circulation océanique. A la base de ces transferts, on trouverait non seulement des particules générées par la productivité océaniques *in situ* (particules carbonatées), mais aussi des particules détritiques apportées dans les océans par les processus éoliens (poussières volcaniques, érosion éolienne), par les rivières (charge en suspension, dont les colloïdes), et potentiellement par les icebergs (Tachikawa et al., 1997 ; Amakawa et al., 2000 ; Lacan & Jeandel, 2001 ; Hegner et al., 2007). En s'acheminant vers le fond, ces particules sont soumises à la dissolution, avec l'intervention ou non de bactéries (Arraes-Mescoff et al., 2001 ; Bau et al., 2013), ainsi qu'à la précipitation de nouvelles phases minérales authigènes (Bayon et al., 2004). Ces processus s'accompagnent de nombreux phénomènes d'adsorption et de désorption des terres rares, provoquant des échanges isotopiques entre les particules et l'eau de mer durant le trajet vers la base de la colonne d'eau. Le caractère réversible de ces apports en terres rares a par conséquent reçu le nom de « *reversible scavenging* » (Jeandel et al., 1995 ; Tachikawa et al., 1999a ; Lacan & Jeandel, 2001). De tels transferts expliquent les profils de [Nd] montrant une augmentation avec la profondeur. Cependant, le caractère apparemment conservatif de la composition isotopique en néodyme, responsable de la préservation de l' ϵ_{Nd} d'une masse d'eau, en dépit de ces transferts verticaux demeure difficilement explicable si ce phénomène était dominant (Goldstein & Hemming, 2003). Pour l'heure, le paradoxe constaté par les différences de comportement entre les isotopes et la concentration en néodyme dans les océans tient toujours.

1.3.3. Le « boundary exchange »

Le « *Nd paradox* » soulève également un autre problème concernant les [Nd] des eaux profondes observées le long de la circulation générale des océans. Alors que les valeurs d' ϵ_{Nd} passent de ~ -15 unités- ϵ dans l'Atlantique nord à ~ -4 dans le Nord du Pacifique au cours de la circulation thermohaline, les [Nd] ne font que doubler (~ 20 à ~ 40 pmol.kg⁻¹). Même en cas de transferts verticaux de Nd radiogénique, l'augmentation des concentrations est trop faible pour expliquer à elle seule les valeurs aussi radiogéniques du Pacifique (Lacan et al., 2012). Par ailleurs, l'étude des eaux des marges continentales dans la mer du Labrador, l'Indonésie et la mer des Philippines a démontré l'existence de zones où la signature isotopique d'un courant de surface est localement influencée par les sédiments de la marge, et cela sans variation significative des concentrations en néodyme dans l'eau de mer (Lacan & Jeandel, 2005b). Ces observations

ont conduit à l'hypothèse d'un ensemble de processus d'absorption couplés à des processus de désorption se produisant à la limite entre sédiments et eau de mer ambiante, regroupés sous le terme de « *boundary exchange* », où les sédiments des marges jouent à la fois le rôle de source et de puits de néodyme. D'autres études dans le Pacifique (Lacan & Jeandel, 2001 ; Grenier et al., 2013), l'Océan indien (Wilson et al., 2013) et la mer de Bellinghausen dans l'Océan austral (Carter et al., 2012) ont montré que ces changements locaux d' ϵ_{Nd} concernent un grand nombre de marges continentales. Ces modifications semblent également s'accompagner dans certains cas d'une augmentation drastique des concentrations en néodyme des eaux (Carter et al., 2012). Les effets du « *boundary exchange* » sont donc susceptibles de varier selon les marges, et les réactions physico-chimiques associées sont mal connues. D'après les informations récoltées lors des campagnes de mesures, ces phénomènes semblent principalement actifs dans les zones de flux détritiques importants sur les marges continentales, bien que des études plus récentes suggèrent qu'ils puissent également toucher des eaux plus profondes (Grenier et al., 2013 ; Wilson et al., 2013). De nouvelles expérimentations ont tenté de reproduire en laboratoire les réactions associées aux « *boundary exchange* ». Les résultats font apparaître une désorption de terres rares dans l'eau de mer par dissolution des particules sédimentaires et des captages par adsorption liés à la formation de phases secondaires (Pearce et al., 2013). Les observations *in vitro* font également apparaître la dissolution préférentielle de certains minéraux, notamment ceux d'origine volcanique, avec des cinétiques de réactions de l'ordre du mois (Wilson et al., 2013).

Les modélisations de la répartition isotopique et des concentrations du néodyme font également apparaître le rôle majeur des sédiments néritiques. La prise en compte des phénomènes de captage/relargage au niveau des marges continentales permet de retrouver les valeurs d' ϵ_{Nd} et de concentration en néodyme mesurées dans les océans (Jones et al., 2008 ; Siddall et al., 2008 ; Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2011). A l'heure actuelle, la plupart des études s'accordent sur le rôle dominant des marges continentales dans l'acquisition de l' ϵ_{Nd} des masses d'eau océaniques, en jouant le rôle d'interface entre les apports détritiques continentaux et les océans et en favorisant les échanges entre masses d'eau et sédiments (Fig 1.5). Toutefois, le débat concernant le budget en néodyme des océans reste ouvert.

1.3.3. « Reversible scavenging » et comportement non-conservatif du Nd : le cas particulier du Pacifique

Bien que les phénomènes de captage/relargage des isotopes du néodyme entre sédiments et eau de mer soient susceptibles de modifier fortement la signature isotopique dans les zones néritiques, ils ne compromettent pas nécessairement l'utilisation de la signature isotopique du Nd comme traceur des courants océaniques. En effet, une fois éloignée des continents, la signature d'une masse d'eau reflète celle du mélange de ses multiples sources, indépendamment de la manière dont elle a été acquise au niveau des zones de production. La modification de cette signature ne se fait que graduellement, au gré de la circulation de la

masse d'eau et de ses mélanges avec d'autres masses. Une exception notable a toutefois été documentée dans la partie ouest du Pacifique équatorial, où les eaux profondes issues de la « *Circumpolar Deep Waters* » (ou CDW), peu radiogéniques (~ -8 à -7 unités- ϵ), voient leurs valeurs d' ϵ_{Nd} augmenter au voisinage de l'Indonésie pour arriver à des valeurs radiogéniques typiques du reste du Pacifique (~ -4 à -3). Cette signature élevée reste ensuite quasiment inchangée jusqu'au retour de ces eaux profondes du Pacifique dans la circulation circum-antarctique. Ces valeurs élevées proviendraient de larges apports en cendres volcaniques, du fait de la proximité d'arcs insulaires. Associé à une vitesse relativement lente des courants profonds comparée à celle des autres bassins, le dépôt de ces particules favoriserait les processus de transferts verticaux de néodyme par « *reversible scavenging* », aux dépens de la conservation de la signature isotopique d'origine véhiculée par les courants océaniques dans ce secteur du Pacifique (Horikawa et al., 2011).

Dans les océans actuels, le Pacifique représente un cas d'aire géographique étendue faisant exception au comportement conservatif des isotopes du néodyme, du fait certainement de l'importance de l'activité volcanique des zones de subduction entourant le bassin. Dans une moindre mesure, l'étude d'autres localités a révélé également des anomalies par rapport aux masses d'eau environnantes, notamment les îles Canaries, le bassin de l'Angola, la mer d'Amundsen, le bassin du Pérou, ou le golfe du Bengale, liées aux flux particuliers importants et à la présence d'îles volcaniques (Rickli et al., 2010 ; Carter et al., 2012 ; Grasse et al., 2012 ; Singh et al., 2012) (Fig. 1.4). Même si de tels cas doivent être soulignés afin de saisir la complexité du cycle du néodyme dans les océans, ils font figure d'exceptions et ne remettent pas en cause l'utilisation de ce traceur océanique dans la majorité des cas. Cependant, l'existence de phénomènes modifiant localement, si ce n'est régionalement, la signature d'une masse d'eau dans les océans actuels implique que l'étude d'un site isolé risque de transmettre une image biaisée de la composition isotopique réelle d'une aire géographique plus importante. Cette potentielle non-représentativité d'un point de mesure est à prendre en compte si l'on s'intéresse aux océans passés.

2. Le néodyme dans l'étude des océans anciens

2.1. Transposition du néodyme en paléo-océanographie

L'utilisation du rapport isotopique du néodyme comme traceur de la circulation océanique moderne s'est développé durant les années 70 à la suite d'analyses sur des nodules et des concrétions ferromanganésifères, en raison de leur important enrichissement en terres rares par rapport aux teneurs extrêmement faibles du néodyme (et des autres terres rares en général) dans l'eau de mer (Richard et al., 1976 ; DePaolo & Wasserburg, 1976 ; O'Nions et al., 1978 ; Piepgras et al., 1979 ; Goldstein & O'Nions, 1981 ; Elderfield et al., 1981). Avec les travaux pionniers de Piepgras & Wasserburg, 1980, les premières

mesures directes de l' ϵ_{Nd} de l'eau de mer se développent par la suite, grâce au perfectionnement de la spectrométrie de masse permettant l'analyse de très faibles concentrations. En parallèle, certaines équipes ont vu le potentiel de l'application de cet outil dans l'étude des masses d'eau anciennes. Du fait du peu de mobilité du néodyme face à la diagenèse une fois intégré dans une phase solide comme les oxydes et les oxyhydroxydes, excepté lors de conditions fortement réductrices (Elderfield & Sholkovitz, 1987 ; German & Elderfield, 1990), les études des isotopes contenus dans les nodules et les concrétions ferro-manganésifères se sont rapidement tournées vers des périodes de plus en plus reculées, comme le Jurassique ou même le Cambrien (Hooker et al., 1981 ; Chyi et al., 1984 ; Stille et al., 1989), ainsi que vers de nouvelles archives comme l'apatite biogène de conodontes et de poissons fossiles (Wright et al., 1984 ; Grandjean et al., 1987 ; Keto & Jacobsen, 1987 ; Grandjean et al., 1988 ; Keto & Jacobsen, 1988 ; Grandjean & Albarède, 1989). En particulier, les résultats de Shaw & Wasserburg (1985) et leur compilation de données ont conduit à l'une des premières reconstitutions de l'évolution à long terme de la composition isotopique en néodyme des océans durant le Phanérozoïque. Parmi leurs conclusions, ils soulignent que l'ouverture de l'Atlantique durant le Jurassique correspond à une différenciation claire des valeurs d' ϵ_{Nd} de ce nouveau bassin par rapport au Pacifique, ce qui implique que chaque océan possède une signature qui lui est propre du fait de sources continentales différentes de néodyme. Ces observations ont participé à encourager la poursuite de l'utilisation de l' ϵ_{Nd} en paléo-océanographie (Stille & Shields, 1997).

D'autres travaux ont utilisé l'apatite biogène de fossiles de dents et d'ossements de poissons pour le Cénozoïque (Staudigel et al., 1985 ; Vennemann & Hegner, 1998), ou ont utilisé les restes de conodontes pour discuter du mouvement des masses d'eau au Paléozoïque (Wright, 1990 ; Belka, 1993 ; Holmden et al., 1996). En parallèle, certains auteurs ont cherché à tester et à développer l'utilisation d'autres supports contenus dans des sédiments du Mésozoïque et du Cénozoïque, tels que les pelloïdes des dépôts phosphatés (Stille et al., 1994 ; Stille et al., 1996), la glauconie (Stille & Fischer, 1990), les tests fossiles de foraminifères (Palmer & Elderfield, 1985) et les coquilles de bivalves (Whittaker & Kyser, 1993), voire même les argiles pélagiques (Goldstein & O'Nions, 1981). La masse de données ainsi générées donne lieu aux premières compilations et aux études comparatives sur la fiabilité des différents supports proposés dans la littérature (Shaw & Wasserburg, 1985 ; Staudigel et al., 1985 ; Stille, 1992).

Plus récemment, on trouve de nombreux travaux sur les croûtes et les nodules ferro-manganésifères du Cénozoïque (Abouchami & Goldstein, 1995 ; Abouchami et al., 1997 ; Burton et al., 1997 ; Ling et al., 1997 ; O'Nions et al., 1998 ; Reynolds et al., 1999 ; Ling et al., 2005 ; Van de Flierdt et al., 2004 ; Frank et al., 2006). Si les études paléo-océanographiques utilisant les conodontes du Paléozoïque se font plus rares (Armstrong et al., 2001 ; Dopieralska, 2009), des travaux comparatifs entre apatite biogène fossile et concrétions ferro-manganésifères ont démontré le potentiel des dents et os de poissons pour le Cénozoïque (Martin & Haley, 2000 ; Thomas et al., 2003 ; Martin & Scher, 2004 ; Thomas, 2005). Ce support sera également utilisé pour le Crétacé (Pucéat et al., 2005b ; Frank et al., 2005 ; Robinson et al., 2010 ; MacLeod et al., 2011, Martin et al., 2012 ; Murphy & Thomas, 2012). Les études et les hypothèses de

paléo-circulation issues de l'analyse isotopique en néodyme pour le Crétacé seront abordées en détail dans les parties suivantes de cette thèse.

2.2. Archives sédimentaires et enregistrement du signal isotopique

Parmi les archives présentes dans les sédiments marins, l'enjeu est de trouver un support abondant, datable, pouvant capter la signature des REEs de l'eau de mer à des teneurs analysables, et sans fractionnement isotopique, tout en restant relativement inerte face aux multiples processus physico-chimiques affectant le sédiment lors de la diagenèse.

2.2.1. Les concrétions riches en fer et en manganèse

Historiquement, du fait de leur forte concentration en terres rares les rendant plus faciles à analyser que l'eau de mer, les dépôts métallifères ont été les premiers à avoir permis de mettre en évidence la variabilité de la composition isotopique en néodyme des océans actuels. Ils ont très tôt suscité l'intérêt en tant qu'archive pour l'étude de la signature des océans, et ont rencontré un grand succès dans les reconstitutions paléo-océanographiques (Piepgras et al., 1979 ; Albarède et al., 1997 ; Albarède & Goldstein, 1992 ; O'Nions et al., 1998). Ces concrétions se forment sur les fonds océaniques dans des zones à faibles flux de particules, du fait de faibles taux de sédimentation, de l'escarpement de la zone de dépôt (comme les flancs d'un volcan sous-marin) ou du vannage par des courants de fond. Ils se présentent principalement sous forme de plaquages sur le plancher océanique, appelés croûtes, ou de couches concentriques autour d'une particule ayant servi de nucléus à la concrétion, formant des nodules (Cronan, 1999 ; Frank, 2002). Les terres rares présentes dans l'eau de mer environnante sont directement incluses par des processus de co-précipitation avec les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, sans fractionnement isotopique. Les mécanismes précis sont encore mal connus, mais des études suggèrent une adsorption des terres rares en deux phases, avec une première adsorption par des hydroxydes de fer et des oxydes de manganèse présents dans la phase colloïdale de la colonne d'eau, puis une deuxième par précipitation en concrétions ferromanganésifères (Koschinsky & Halbach, 1995). En outre, les oxyhydroxydes de fer adsorbent préférentiellement les HREE, et les oxydes de manganèse les LREE, ce qui provoque au final pour des concrétions mixtes d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse des spectres de terres rares légèrement enrichis en terres rares intermédiaires, sans enrichissement significatif en HREE par rapport aux spectres typiques de l'eau de mer (Bau & Koschinsky, 2006) (Fig. 1.7-A). La formation de ces dépôts est lente, de l'ordre de quelques millimètres par million d'années (Ku & Broecker, 1967 ; Krishnaswami et al., 1982). Ce faible taux de croissance conduit à une exposition prolongée des concrétions sur les fonds océaniques, leur permettant d'être considérablement enrichies en terres rares par rapport à l'eau de mer, typiquement d'un facteur 10^{10} (Frank, 2002). Malgré la haute porosité des concrétions, les isotopes du néodyme qu'elles contiennent ne

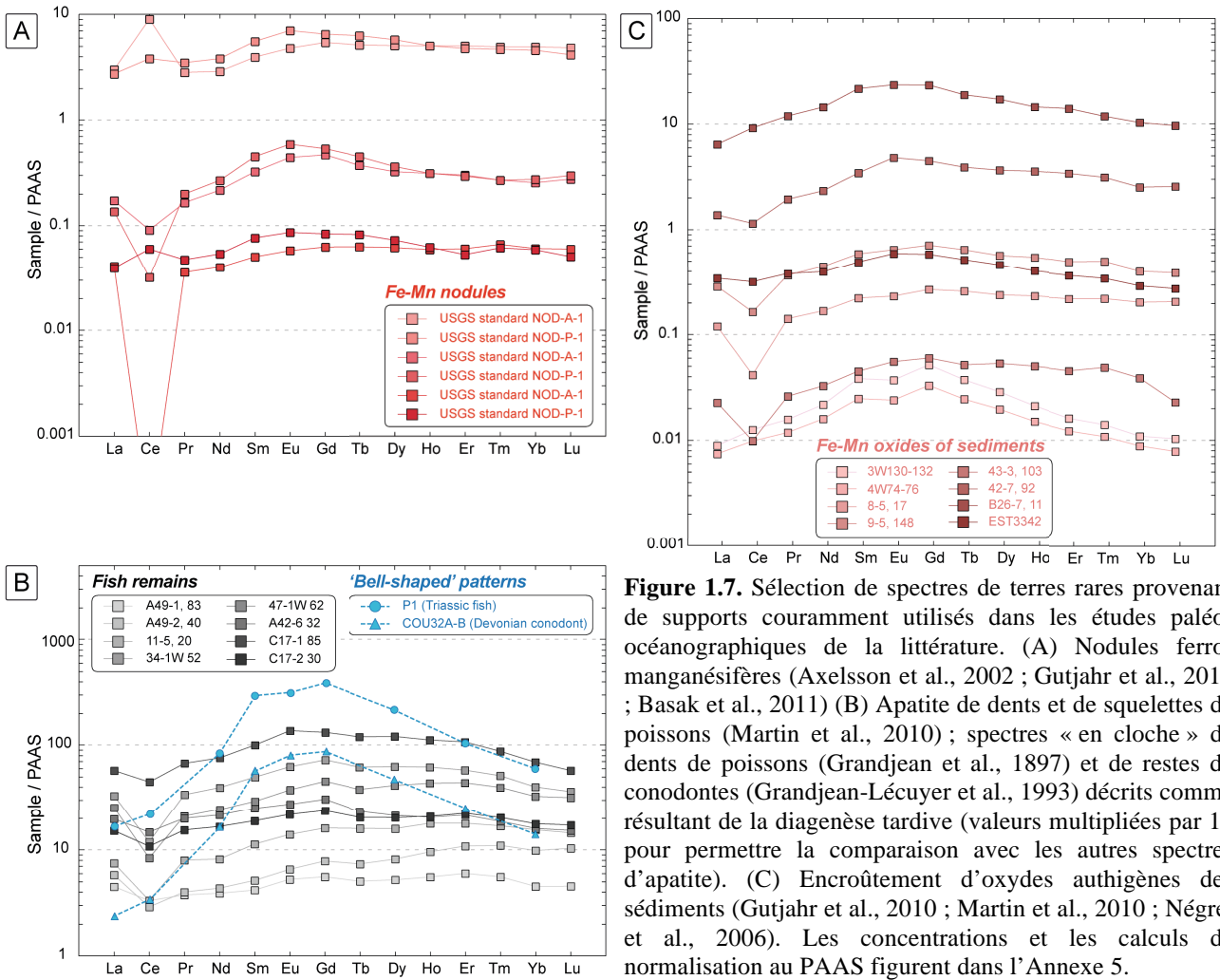


Figure 1.7. Sélection de spectres de terres rares provenant de supports couramment utilisés dans les études paléo-océanographiques de la littérature. (A) Nodules ferro-manganésifères (Axelsson et al., 2002 ; Gutjahr et al., 2010 ; Basak et al., 2011) (B) Apatite de dents et de squelettes de poissons (Martin et al., 2010) ; spectres « en cloche » de dents de poissons (Grandjean et al., 1897) et de restes de conodontes (Grandjean-Lécuyer et al., 1993) décrits comme résultant de la diagenèse tardive (valeurs multipliées par 10 pour permettre la comparaison avec les autres spectres d'apatite). (C) Encroûtement d'oxydes authigènes des sédiments (Gutjahr et al., 2010 ; Martin et al., 2010 ; Négrel et al., 2006). Les concentrations et les calculs de normalisation au PAAS figurent dans l'Annexe 5.

semblent ne pas être affectés par la diagenèse tardive et les échanges post-dépôt (Henderson & Burton, 1999).

Les concrétions ferro-manganésifères ont fourni de précieuses estimations de la composition isotopique des océans anciens. Ils ont permis des études sur des événements de grande ampleur, comme la chronologie de la fermeture du passage de Panama au Pliocène (Burton et al., 1997 ; Frank et al., 1999), la mise en place des glaciations de l'hémisphère nord (von Blanckenburg & Nägler, 2001) ou les modes de circulation de la NADW dans l'océan Austral durant le Cénozoïque (Rutberg et al., 2000 ; Frank et al., 2002). Cependant, chaque couche donnée d'une concrétion intègre des terres rares sur plusieurs millénaires du fait de la lenteur de leur croissance. La signature en ϵ_{Nd} d'une couche représente par conséquent une valeur de la composition de l'eau de mer environnante moyennée sur un temps long. Cet enregistrement à basse résolution ne permettrait donc pas de détecter des changements de circulation océanique, lesquels peuvent être beaucoup plus rapides (Broecker, 1998). Si une datation précise des dépôts des concrétions ferro-manganésifères est possible grâce aux isotopes du béryllium (Be) pour les 10 derniers millions d'années, aucune technique fiable n'existe pour le moment concernant des époques plus reculées (O'Nions et

al., 1998 ; Frank et al., 1999 ; Reynolds et al., 1999). Et en plus de cette imprécision temporelle, leur répartition spatiale est assez restreinte (Frank, 2002 ; Thomas, 2005).

2.2.2. Les phosphates et les apatites biogènes

Les phosphates provenant de l'activité biologique ont également suscité l'intérêt des chercheurs en tant qu'archive en raison de leurs fortes concentrations en terres rares. Certains auteurs se sont intéressés aux dépôts de pelloïdes phosphatiques, des grains ovoïdes constitués principalement de déjections et de restes squelettiques micritisés, dont l'acquisition de la signature isotopique est supposée se produire en équilibre avec l'eau de mer (McArthur et al., 1990 ; Stille et al., 1994 ; Riggs et al., 1996 ; Fig. 1.10-C). Toutefois, l'apatite biogène (ou phosphate de calcium) reste le support phosphaté le plus utilisé depuis la dernière décennie comme archive du néodyme pour les études paléo-océanographiques. Ce matériau cristallin est le constituant principal du squelette et des dents des vertébrés. L'apatite présente dans les dents, les os et les écailles des poissons en particulier possède une structure plus stable du fait d'une composition enrichie en fluor (LeGeros et al., 1994), ce qui favorise leur conservation durant la fossilisation.

L'apatite biogène présente la particularité d'incorporer très facilement les terres rares dans son réseau cristallin suite à la mort de l'organisme, durant les premières étapes de la fossilisation. Aussi, bien que les apatites modernes soient caractérisées par des teneurs très faibles en terres rares, largement inférieures au ppm (Bernat, 1975), l'entrée massive post-mortem de terres rares dans les restes fossiles conduit à des enrichissements généralement mille à un million de fois supérieurs aux concentrations des squelettes de poissons vivants, souvent de l'ordre de 100 à 1000 ppm (Wright et al., 1984 ; Shaw & Wasserburg, 1985 ; Staudigel et al., 1985). Alors que certains auteurs ont considéré que l'acquisition des terres rares par l'apatite biogène se produisait à partir de l'eau de mer durant la diagenèse précoce suivant la mort de l'animal (Grandjean et al., 1987 ; Grandjean & Albarède, 1989 ; Holmden et al., 1996), d'autres ont avancé l'influence possible de la fraction détritique du sédiment encaissant plutôt que l'eau de mer, notamment via les eaux de pores (Elderfield & Pagett, 1986 ; Toyoda & Tokonami, 1990 ; German & Elderfield, 1990). Cependant, l'étude comparative de Staudigel et al. (1985) entre l'apatite biogène fossile et les nodules ferromanganésifères du Cénozoïque a montré des signatures isotopiques proches entre les deux supports. Les travaux de Martin & Haley (2000) et Martin & Scher (2004) ont montré en outre que la concentration en néodyme dans les dents fossiles de poissons ne semble pas corrélée à leur âge mais plutôt au taux de sédimentation, tandis que leur composition isotopique en néodyme n'est pas reliée à la composition du sédiment encaissant. Ces résultats tendent à démontrer que cet apport *post-mortem* dérive directement de l'eau de mer, et se produit à l'interface eau-sédiment à la base de la colonne d'eau. La concentration en néodyme est d'autant plus élevée que le temps d'exposition à l'eau de mer a été prolongé (taux de sédimentation faible), et la composition isotopique correspond à un signal de fond. Du fait de cet apport massif durant la diagenèse précoce, cet enregistrement n'est plus susceptible d'être modifié significativement

par la suite par échange avec les eaux de pores, dont les concentrations en terres rares sont bien moindres (Grandjean et al., 1987). La plupart des auteurs ont ainsi considéré les restes de poissons comme des archives particulièrement robustes (Staudigel et al., 1985 ; Wright et al., 1987 ; Grandjean et al., 1987 ; Schmitz et al., 1991 ; Martin & Haley, 2000 ; Martin & Scher, 2004). Par rapport aux concrétions ferro-manganésifères, les restes fossiles de poissons présentent l'avantage d'avoir une répartition spatiale et bathymétrique plus large, et les sédiments dans lesquels on les retrouve peuvent être souvent mieux datés (Thomas, 2005). Ces caractéristiques permettent des investigations à plus haute résolution temporelle qu'avec des nodules, et la détermination de variations d' ϵ_{Nd} d'épisodes de courte durée, tels que les événements anoxiques (MacLeod et al., 2008 ; Zheng et al., 2013).

L'origine marine du signal enregistré par l'apatite biogène des poissons semble en outre étayée par l'allure des spectres de terres rares, pour certains typiques de l'eau de mer (Martin & Scher, 2004). Cependant, ce n'est pas toujours le cas, et la littérature fait plutôt état d'une large variété de spectres compris entre deux pôles, avec d'une part des spectres typiques de l'eau de mer présentant un enrichissement caractéristique en terres rares lourdes (et parfois l'anomalie négative en cérium), et d'autre part des spectres ressemblant à ceux des oxydes marins authigènes enrichis en terre rares intermédiaires (Fig. 1.7-B). La thermodynamique prévoit que l'incorporation des terres rares par recristallisation de l'apatite durant la diagenèse précoce peut s'effectuer selon différents processus (Koeppenkastrup & DeCarlo, 1992 ; Reynard et al., 1999) :

(1) Par adsorption directe depuis le fluide environnant (eau de mer ou eau de pore), sans fractionnement des terres rares entre elles, ou très peu (apport quantitatif), qui va conserver la forme du spectre de l'eau de fond environnante ou des eaux de pore.

(2) Par substitution, provoquant l'intégration préférentielle des terres rares intermédiaires et donc une modification des spectres de terres rares de l'eau environnante vers une forme dite « en chapeau » (« *hat-shaped* »).

(3) Par une combinaison d'adsorption et de substitution.

Par conséquent, il est possible de trouver plusieurs formes de spectres de terres rares pour l'apatite biogène. Les spectres présentant un enrichissement en terres rares intermédiaires pourraient résulter de l'incorporation de terres rares durant la diagenèse précoce à partir de l'eau de mer ou à partir des eaux de pore ayant un spectre typique d'eau de mer, avec une incorporation préférentielle des terres rares intermédiaires par le mécanisme de substitution (Martin et al., 2010). Une autre possibilité serait une incorporation des terres rares par adsorption directe, sans fractionnement, à partir d'eaux de pore présentant déjà un spectre enrichi en terres rares intermédiaires, provenant de la dissolution d'oxydes préalablement formés (Haley et al., 2004 ; Charbonnier et al., 2012). En effet, bien que les eaux de pore puissent se caractériser par des spectres typiques d'eau de mer, elles peuvent également présenter un enrichissement en

terres rares intermédiaires, à la manière des oxydes authigéniques (Elderfield & Sholkovitz, 1987 ; Haley et al., 2004) (Fig. 1.8).

Il est à signaler que certaines apatites biogènes présentent des enrichissements très importants en terres rares intermédiaires, d'un facteur 10 et plus, ce qui se traduit par un spectre « en cloche » (« *bell-shaped* » ; Fig. 1.7-B). De tels cas sont considérés comme résultant d'une diagenèse tardive importante détruisant le signal originel de l'eau de mer, rendant ces échantillons inutilisables dans le cadre d'interprétation paléo-océanographiques (Reynard et al., 1999). Il convient donc de rester vigilant quant à l'influence potentielle de la diagenèse tardive sur la préservation du contenu en terres rares dans l'apatite biogène des restes de poissons (McArthur & Herczeg, 1990 ; Shemesh, 1990 ; Kolodny & Luz, 1991 ; Shields & Webb, 2004 ; Kocsis et al., 2010 ; Herwartz et al., 2011 ; Tütken et al., 2011).

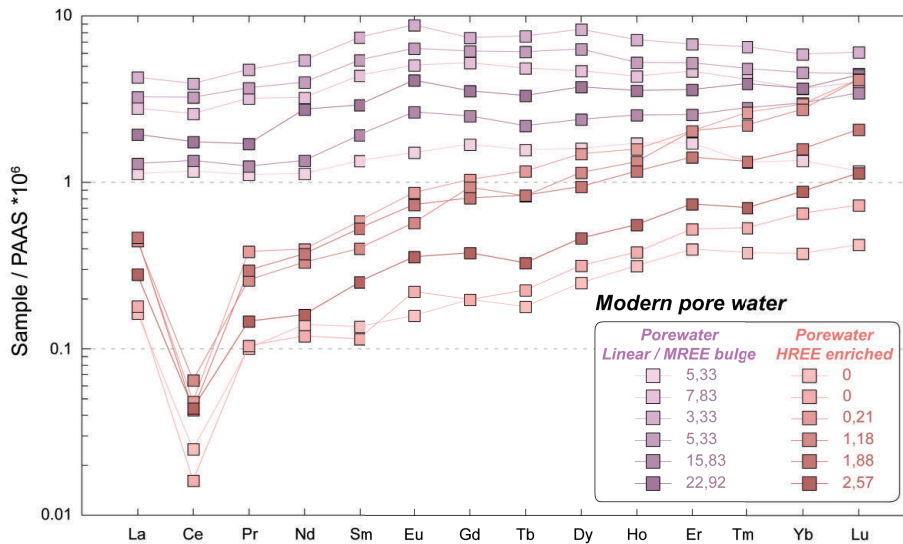


Figure 1.8. Sélection de spectres de terres rares des eaux de pores provenant de la littérature (Haley et al., 2004). Les concentrations et les calculs de normalisation au PAAS figurent dans l'Annexe 5.

2.2.3. Les oxydes authigènes encroûtant les sédiments

Les sédiments carbonatés sont principalement constitués de l'accumulation de restes d'organismes à coquille calcaire issus du micro- et du nannoplancton, tels que les foraminifères et les coccolithophoridés. Après la mort de ces organismes, ces particules deviennent le support d'oxydes et d'hydroxydes néoformés de fer et de manganèse venant les encroûter. De manière analogue aux concrétions ferro-manganésifères, ces encroûtements dispersés dans le sédiment incorporent les terres rares présentes dans l'eau de mer par co-précipitation et adsorption, sans fractionnement isotopique. Les spectres de terres rares associés se caractérisent donc le plus souvent par un enrichissement en terres rares intermédiaires typique des oxydes, contrairement aux spectres de la calcite des carbonates, plutôt proches du spectre caractéristique de l'eau de mer (Bayon et al., 2002 ; Martin et al., 2010) (Fig. 1.7-C). Dans le détail, le processus d'encroûtement sur les

particules pourrait survenir très tôt dans la colonne d'eau, avant même le dépôt sur le plancher océanique (Gourlan et al., 2008). Toutefois, de nombreux auteurs ont montré que l'essentiel de l'acquisition du signal isotopique se produit sur le fond lors de l'exposition à l'interface eau-sédiment (Palmer & Elderfield, 1985 ; Rutberg et al., 2000 ; Piotrowski et al., 2004 ; Piotrowski et al., 2009). Les carbonates bénéficient d'une large aire de répartition sur les fonds marins et peuvent faire l'objet de datations précises, permettant l'établissement de cadres temporels d'une grande précision pour les signaux d' ϵ_{Nd} enregistrés par leurs encroûtements d'oxydes de fer et de manganèse. L'utilisation de ce support présente donc des avantages considérables par rapport aux nodules et aux restes de poissons relativement rares, ces derniers nécessitant de plus un tri souvent fastidieux (Martin et al., 2010).

Le signal isotopique des sédiments carbonatés est donc extrait à partir des oxydes des encroûtements des particules de la roche totale, si l'on considère que la majeure partie des oxydes de la roche brute est bien représentée par des oxydes marins authigènes reflétant la composition isotopique des eaux de fond. Bien que ce principe semble simple, l'extraction et la signification du signal isotopique en néodyme obtenu sont en réalité complexes, notamment concernant les différentes procédures de lixiviation (ou leaching) utilisées sur les sédiments bruts (Bayon et al., 2002 ; Bayon et al., 2004 ; Gutjahr et al., 2008 ; Gutjahr et al., 2010 ; Piotrowski et al., 2005 ; Piotrowski et al., 2009 ; Rutberg et al., 2000). En comparant différents protocoles de leaching sur des sédiments carbonatés bruts, il a été montré que certaines phases minérales autres que les oxydes marins néo-formés peuvent être l'objet d'une dissolution préférentielle et contaminer le signal authigène, telles que les oxydes pré-formés hérités de la phase détritique continentale ou les particules d'origine volcanique, contaminant ainsi le signal d'eau de mer que l'on cherche à extraire des oxydes (Bayon et al., 2004 ; Bayon et al., 2009 ; Elmore et al., 2011 ; Roberts et al., 2010 ; Wilson et al., 2013) (Fig. 1.9). Dans les cas de dépôts dans des milieux néritiques, contenant une forte fraction détritique et une part importante d'oxydes authigènes formés sur les continents et exportés dans les sédiments océaniques, les processus de contamination des encroûtements de la roche totale et/ou durant l'extraction seraient donc d'autant plus importants (Charbonnier et al., 2012). L'utilisation de ce support paraît donc plus appropriée pour les sédiments carbonatés pélagiques, avec un contenu détritique minime (Martin et al., 2010). L'influence de la diagenèse a également été discutée, mais les travaux tels que ceux de Bayon et al. (2002), Gutjahr et al. (2008) ou Piotrowski et al. (2008) sur les derniers cycles glaciaires-interglaciaires, ont démontré que les variations de la signature isotopique portée par les oxydes authigènes correspondaient à celles d'autres indicateurs paléo-océanographiques.

2.2.4. La calcite biogène et les encroûtements des tests de foraminifères

La calcite biogène n'est que très peu concentrée en terres rares (Palmer, 1985), mais intègre directement les terres rares de l'eau de mer, sans fractionnement isotopique. Les spectres de terres rares associés sont par conséquent très semblables à ceux typiques de l'eau de mer. C'est le cas de la calcite des

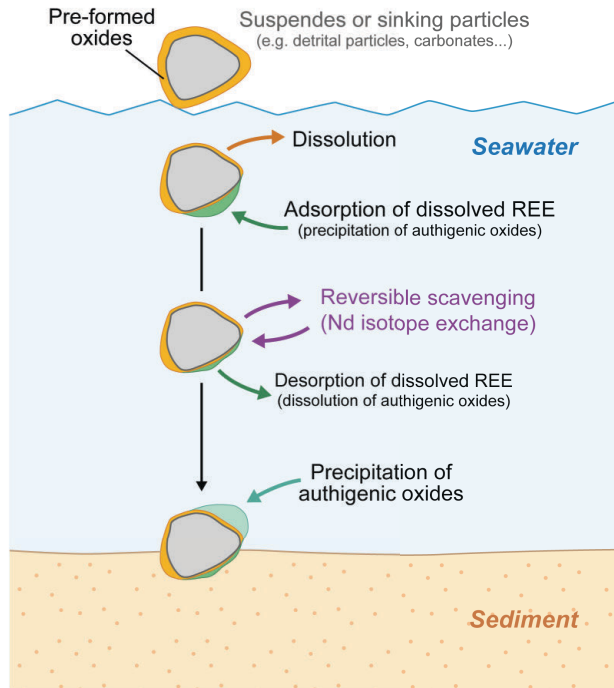


Figure 1.9. Processus d'adsorption-désorption pouvant affecter une particule lors de la précipitation et la dissolution des différentes phases d'oxydes, durant le trajet dans la colonne d'eau (d'après Bayon et al., 2004).

carbonates, même très ancienne (Kawabe et al., 1991 ; Shields & Webb, 2004), mais aussi dans la calcite d'origine purement biogénique, comme les microbialites modernes (Webb & Kamber, 2000), ou certaines coquilles des bivalves fossiles (Whittaker & Kyser, 1993) (Fig. 1.10-A et Fig. 1.10-D).

Bien qu'ils aient été proposés comme support pour l'étude du contenu en terres rares dès le milieu des années 80 (Palmer & Elderfield, 1985), l'intérêt des foraminifères comme archive de la signature d' ϵ_{Nd} n'a été reconnu que plus récemment (Vance & Burton, 1999 ; Burton & Vance, 2000 ; Vance et al., 2004). Contrairement aux débris de squelettes de poissons et aux concrétions métallifères, les restes des foraminifères à test calcaire présentent une distribution abondante dans une large variété de dépôts carbonatés. Cependant, leur abondance est limitée en profondeur du fait de l'augmentation drastique de la solubilité de la calcite sous la lysocline, et de la dissolution complète au-delà de la profondeur de compensation des carbonate (ou CCD pour « *Carbonate Compensation Depth* »). La signature d' ϵ_{Nd} acquise par un test calcaire serait celle de l'eau de mer ambiante durant la croissance de l'organisme, et la profondeur d'acquisition dépendrait par conséquent de la paléo-écologie de l'animal, avec l'enregistrement d'un signal d'eau de mer de fond concernant les taxons benthiques ou d'un signal de surface par les espèces planctoniques. Par des protocoles rigoureux de nettoyages oxydants et réducteurs, permettant d'éliminer les oxydes authigènes et la matière organique présents dans les tests (Boyle, 1981 ; Boyle & Keigwin, 1985 ; Rosenthal et al., 1997 ; Haley & Klinkhammer, 2003), des auteurs ont tenté de n'analyser que le néodyme de cette phase carbonatée précipitée *in vivo*. Les résultats, montrant des spectres de terres rares proches de l'eau de mer, ont été interprétés comme reflétant la composition isotopique des eaux de surface dans le cas de foraminifères planctoniques (Palmer & Elderfield, 1985 ; Vance & Burton, 1999 ; Burton & Vance, 2000).

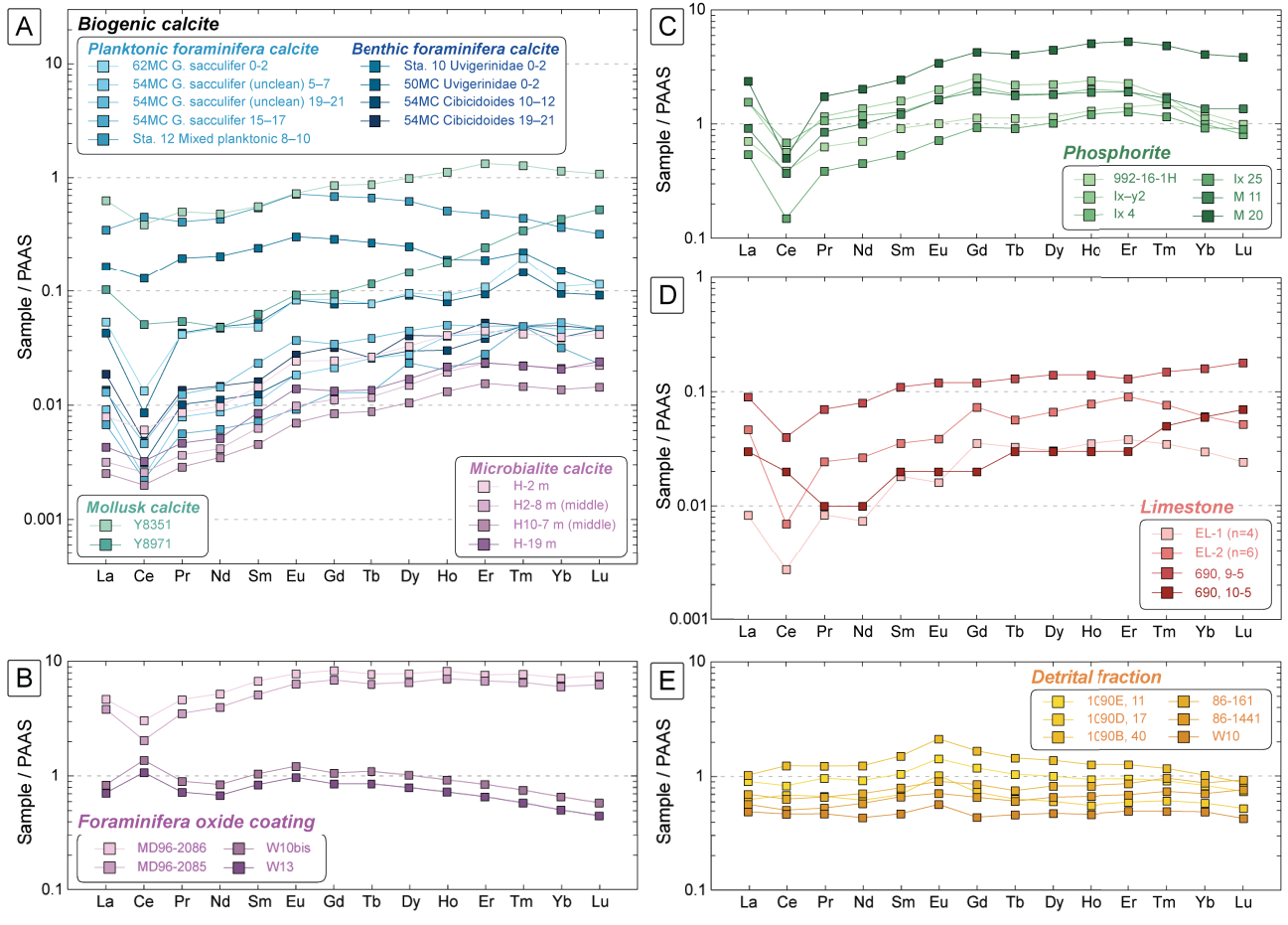


Figure 1.10. Sélection de spectres de terres rares d'autres archives sédimentaires de la littérature. (A) Calcite biogène des tests de foraminifères (Haley et al., 2005), des coquilles de bivalves (Whittaker & Kyser, 1993) et de microbialites (Webb & Kamber, 2000). (B) Encroûtement d'oxydes authigènes sur les tests de foraminifères (Bayon et al., 2004 ; Charbonnier et al., 2012). (C) Phosphorite (Hein et al., 1999 ; Shields & Stille, 2001). (D) Carbonates (Kawabe et al., 1991). (E) Fraction détritique de sédiments (Bayon et al., 2002 ; Basak et al., 2011 ; Charbonnier et al., 2012). Les concentrations et les calculs de normalisation sont rapportés dans l'Annexe 5.

(Fig. 1.10-A). Les résultats sont cependant sensibles aux protocoles de nettoyage, et une contamination par des oxydes authigènes reste envisageable (Haley et al., 2005). Par ailleurs, les résultats de Charbonnier et al. (2012) tendent à prouver que les tests des foraminifères peuvent également enregistrer un signal de fond en milieu néritique, sous certaines conditions anoxiques.

La matière organique contenue dans le réseau cristallin des tests calcaires a été plus récemment proposée comme une source potentielle d'incorporation du néodyme. Dans le cas d'analyses sur des tests non nettoyés, le signal enregistré proviendrait du captage des terres rares très rapidement après la mort de l'organisme. La composition isotopique correspondrait donc à un signal proche de la surface, ou à celui d'une profondeur plus ou moins importante le long de la colonne d'eau selon la rapidité de l'incorporation des terres rares suite à la mort de l'organisme (Pomiès et al., 2002 ; Vance & Burton, 1999 ; Vance et al., 2004 ; Martínez-Boti et al., 2009).

Suite à la mort des foraminifères et à leur dépôt sur les fonds océaniques, leurs tests sont rapidement recouverts d'encroûtements authigènes d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse, des matériaux intéressants car très concentrés en terres rares par rapport à l'eau de mer, comme on l'a vu précédemment. Toutefois, des doutes subsistent quant à savoir si ces oxydes encroûtant précipitent autour de l'organisme durant sa vie ou après sa mort, et par là même concernant la profondeur d'acquisition du signal isotopique en néodyme. De même que les oxydes authigènes de la roche totale, cette acquisition pourrait s'accomplir à la base de la colonne d'eau après le dépôt sur les sédiments du plancher océanique durant la diagenèse précoce, (Piotrowski et al., 2004 ; Piotrowski et al., 2009 ; Rutberg et al., 2000), ou bien rapidement après la mort des organismes durant leur trajet le long de la colonne d'eau, enregistrant ainsi un signal de surface et/ou de colonne d'eau (Gourlan et al., 2008). Certains auteurs proposent que les profils de concentration en terres rares dans les océans, montrant une nette diminution vers la surface, sont en faveur d'une incorporation des terres rares lors d'encroûtements se formant autour des tests des foraminifères planctoniques lors de leur vivant (Gourlan et al., 2008 ; Martínez-Boti et al., 2009 ; Pomiès et al., 2002 ; Vance & Burton, 1999). En se basant sur des échantillons de foraminifères encroûtés, d'autres estiment que ces processus prévalent après la mort des organismes et leur dépôt au fond de la colonne d'eau, avec par conséquent l'enregistrement d'une signature isotopique *post mortem* d'eau de fond (Piotrowski et al., 2005 ; Roberts et al., 2010 ; Charbonnier et al., 2012).

Afin de préciser les mécanismes en jeu lors de l'acquisition des terres rares par les tests de foraminifères, des études récentes ont été pratiquées sur des foraminifères planctoniques actuels, récents et fossiles. Elles semblent indiquer que des phénomènes d'acquisition des terres rares ont effectivement lieu dans la colonne d'eau par la calcite des tests et à leur surface par la matière organique et la formation précoce d'oxydes. Suite au dépôt sur le fond océanique, la formation de nouveaux encroûtements et le « *reversible scavenging* » conduisent à des concentrations beaucoup plus importantes en terres rares que l'eau de mer environnante, et le signal serait largement dominé par la signature des eaux de fonds. Cependant, la préservation de ce signal d'eau profonde dépendrait des conditions d'oxydo-réduction dans les sédiments durant l'enfouissement, et des conditions réductrices pourraient remobiliser les terres rares et modifier la signature qui sera influencée par la composition des eaux de pore (Roberts et al., 2012 ; Tachikawa et al., 2013). L'ensemble de ces processus expliquerait les hautes concentrations de ces échantillons encroûtés et les différents spectres de terres rares, similaires soit à l'eau de mer, soit aux oxydes (Fig. 1.10-B).

2.2.5. Bilan des supports et matériel sélectionné pour cette étude

Si l'on compile les mesures d' ϵ_{Nd} des différentes archives pour les derniers 10000 ans, on constate que pour un même site, les restes de poissons et les foraminifères sont en très bonne adéquation avec la signature des masses d'eau de fond mesurées (K. Tachikawa, *comm. pers.* ; Lacan et al., 2013) (Fig 1.4 et Fig 1.11). Mais concernant les encroûtements d'oxydes authigènes des carbonates, certaines régions comme

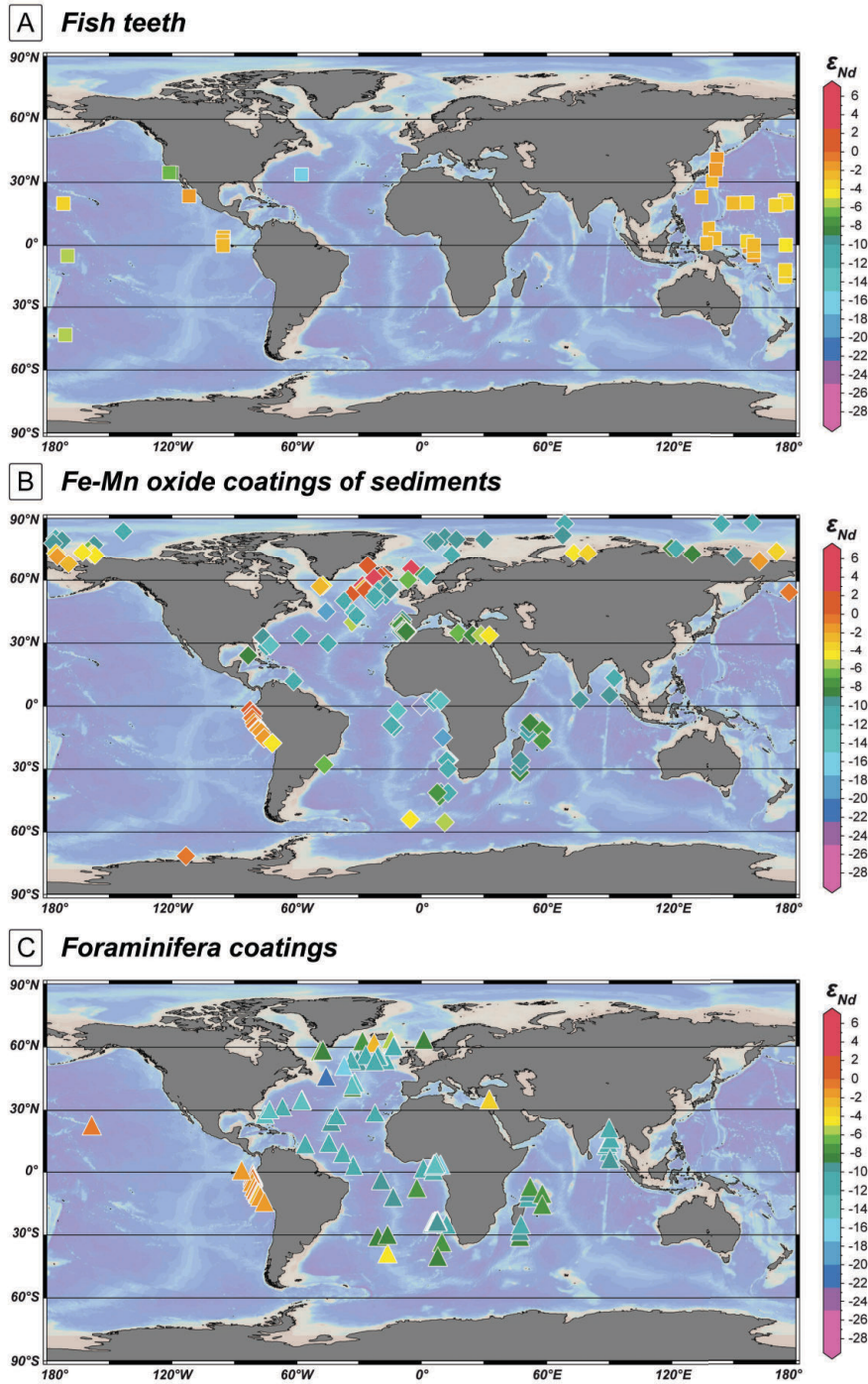


Figure 1.11. Compilation des données d' ϵ_{Nd} de l'Holocène pour certains supports utilisés comme archives sédimentaires. (A) Dents de poissons. (B) Oxydes authigènes dispersés dans les sédiments. (C) Oxydes authigènes encroûtant les tests de foraminifères. D'après K. Tachikawa, *comm. pers.*, et Lacan et al., 2013).

le détroit de Béring, l'archipel des Açores ou le Nord de l'Atlantique montrent des données s'éloignant du signal local d'eau de fond, ce qui tend à confirmer une certaine sensibilité de ce support dans des zones de forts apports détritiques et/ou de problèmes de contamination de ces apports détritiques durant l'extraction chimique.

Au vu des différentes archives utilisées dans la littérature, nous avons choisi d'utiliser l'apatite biogène des restes fossiles de poissons et les encroûtements sur tests de foraminifères pour la suite de ce travail. Si les dents sont plus rares dans les sédiments, elles ont l'avantage en revanche d'être présentes à

grande profondeur, même en dessous de la CCD. Les oxydes encroûtant les tests de foraminifères, même si la collecte de ces derniers réclame un tri très long, ont été préférés aux oxydes de la roche totale. Ce choix doit permettre d'éviter le risque de contamination du signal des oxydes marins authigènes par d'autres phases minérales, notamment les oxydes préformés hérités de l'altération continentale ou les particules détritiques, lors du protocole d'extraction. Certaines études ont également montré que les oxydes encroûtant les tests de foraminifères, ou le carbonate des tests en lui-même, sont souvent plus proches de la composition des eaux de fond que les oxydes extraits directement du sédiment encaissant, bien qu'il convienne de rester prudent quant à l'interprétation des résultats, une contamination par une autre phase minérale restant possible, ou les conditions post-dépôt dans les eaux de pore pouvant modifier le signal d'eau de mer enregistré (Elmore et al., 2011 ; Piotrowski et al., 2012 ; Roberts et al., 2012). Si possible, les restes de poissons et les encroûtements de tests seront en outre mesurés pour un même échantillon, afin de voir s'ils donnent des valeurs d' ϵ_{Nd} semblables, pour conforter l'interprétation du signal comme étant celui de l'eau de mer.

Résumé de la Partie 1

- ▶ La composition isotopique en néodyme, notée ϵ_{Nd} , est liée à la répartition différentielle de deux isotopes de cet élément entre les roches continentales et les roches d'origine mantellique, ainsi qu'à l'âge d'une roche.
 - ▶ L'érosion continentale est de manière plus ou moins directe la principale source de néodyme sous forme dissoute dans les océans. La composition isotopique d'une masse d'eau au voisinage d'un continent dépend donc de celle des roches à l'érosion.
 - ▶ Le néodyme a généralement un comportement conservatif dans les océans, et une masse d'eau va conserver la valeur d' ϵ_{Nd} qu'elle a acquise dans sa zone source. Cette signature peut varier sous l'influence des mélanges des masses d'eau le long de la circulation océanique. L' ϵ_{Nd} d'une masse d'eau donnée dépend donc de la composition des continents entourant son lieu de production, ainsi que de la circulation océanique. Malgré les qualités de ce traceur de la circulation océanique, des précautions sont à prendre concernant l'interprétation du signal d' ϵ_{Nd} , du fait de l'existence d'un certain nombre de processus pouvant modifier localement la composition isotopique de l'eau de mer.
 - ▶ Le signal isotopique des eaux profondes peut être conservé dans les sédiments par des supports adaptés. Parmi les archives disponibles pour les analyses de cette thèse, le choix s'est porté sur l'apatite des restes fossiles de poissons et les encroûtements d'oxydes authigènes sur les tests de foraminifères.
-

Partie 2

Méthodologie analytique et protocoles

Partie 2

Méthodologie analytique et protocoles

1. Sélection et acquisition du matériel à analyser

1.1. Obtention du matériel

Les échantillons proviennent majoritairement de carottes issues de forages DSDP (*Deep Sea Drilling Project*) et ODP (*Ocean Drilling Program*). Chaque échantillon comprend entre 5 et 15 cm³ de sédiments prélevés sur une épaisseur d'environ 2 cm de carotte. Les niveaux prélevés ont été préalablement choisis sur la base des descriptions lithologiques et du contenu biologique figurant dans les rapports initiaux (*Initial Reports*) des missions DSDP/ODP, de préférence dans les intervalles carbonatés riches en foraminifères avec une bonne préservation des tests. En revanche, l'examen de ces rapports ne pouvait pas permettre d'anticiper le contenu en débris de poissons. L'existence de ces restes fossiles n'a pu être établie que durant le travail de tri après obtention des échantillons, aussi leur récolte demeure-t-elle largement aléatoire. Des échantillons supplémentaires ont été obtenus grâce à la contribution d'autres chercheurs, principalement des dents de poissons issues de collections ou de missions de terrains ne faisant pas partie de ce travail de thèse (Annexe 1).

1.2. Tri et nettoyage

Des lavages ont été effectués sur la plupart des échantillons afin de récupérer les foraminifères et les restes de poissons. La fraction fine inférieure à 63 µm a été éliminée par une succession de 2 à 3 bains durant quelques heures et de tamisages sous de l'eau osmosée. Après séchage, un tri de la fraction résiduelle a été réalisé sous loupe binoculaire. En fonction du contenu fossile de l'échantillon, les foraminifères et/ou les restes de poissons ont été prélevés individuellement jusqu'à l'obtention d'un poids suffisant pour l'analyse isotopique. Les encroûtements des foraminifères étant généralement présents en faibles quantités à la surface des tests, le nombre de tests à prélever pour obtenir des teneurs en terres rares analysables est assez élevé. Généralement, entre 10 et 200 mg de tests de foraminifères, soit plusieurs centaines à plusieurs milliers de tests, sont nécessaires. Le support analysé étant constitué par les oxydes authigènes de ferromanganèse encroûtant les tests de foraminifères, le signal enregistré serait en théorie une signature isotopique d'eau de fond acquise à l'interface eau-sédiment (Piotrowski et al., 2005 ; Roberts et al., 2010). Par conséquent, aucune distinction d'espèces n'a été faite durant le tri, et un échantillon peut contenir indifféremment plusieurs taxons. Bien que les espèces planctoniques représentent souvent la grande majorité des individus,

certains échantillons ont été complétés avec quelques spécimens d'espèces benthiques en cas de poids insuffisant. Cependant, tous les taxons utilisés possèdent des tests hyalins calcitiques (Fig. 2.1). En revanche, les foraminifères à test agglutiné ont été soigneusement évités, leurs coquilles étant souvent composées de particules détritiques pouvant contaminer le signal lors de l'extraction.

Les restes fossiles de poissons sont caractérisés quant à eux par les hautes teneurs en terres rares contenue dans l'apatite biogène (Shaw & Wasserburg, 1985 ; Staudigel et al., 1985), et ne nécessitent que de faibles quantités de matériel (entre 0,2 et quelques mg). Certains échantillons contiennent des dents et des os fossiles, presque toujours en petits fragments brisés infra-millimétriques, ainsi que de petites écailles souvent entières (Fig. 2.1). Les dents et les écailles étant recouvertes d'émailloïde (ou vitrodentine), un matériau à très faible porosité et particulièrement résistant, et similaire à l'émail des dents des mammifères (Carlson, 1990). Elles sont privilégiées par rapport aux débris osseux, plus poreux, quand elles permettent d'avoir une quantité de matériel analysable. Concernant les échantillons de dents ne provenant pas des forages DSDP/ODP, leur taille bien plus imposante (supérieure à 1 cm) a permis de ne prélever que l'émailloïde, à l'aide d'un scalpel sous loupe binoculaire. Des auteurs ont proposé de longs et rigoureux protocoles de nettoyage oxydants et réducteurs, permettant l'élimination des oxydes authigènes encore présents (Boyle, 1981 ; Boyle & Keigwin, 1985 ; Rosenthal et al., 1997). Cependant, il a été démontré que ces oxydes ont le plus souvent une composition très proches des restes fossiles, et les dents nettoyées ou non présentent des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ quasiment identiques (écart inférieur à 0,5 unités- ϵ) (Martin et al., 2010 ; Hague et al., 2012). Par conséquent, tous les fragments de restes fossiles récoltés ont été passés simplement au bain à ultrasons, afin d'enlever les potentielles particules argileuses encore accrochées à leur surface.

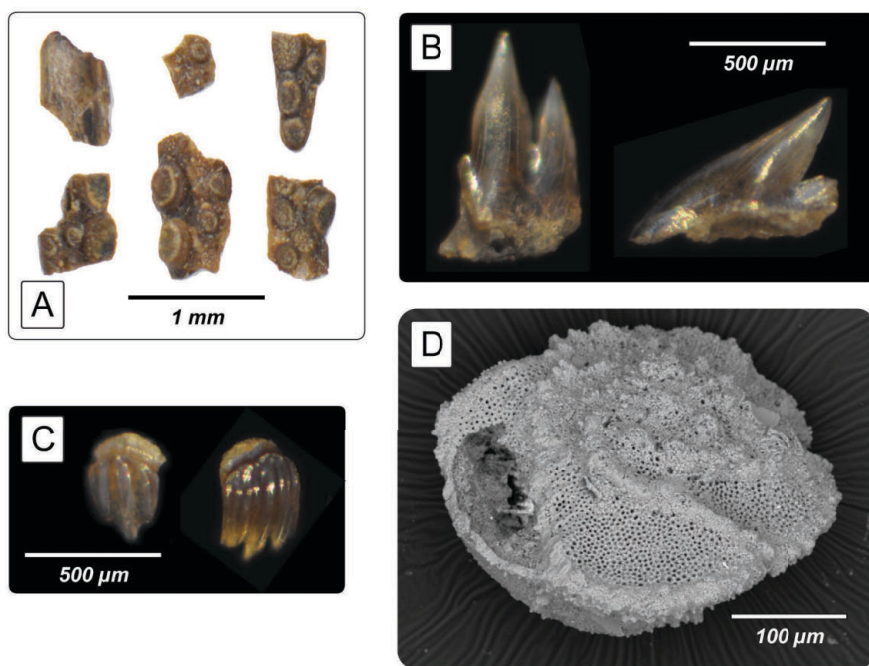


Figure 2.1. Exemples d'échantillons récoltés lors du tri des sédiments durant cette étude. Restes fossiles de poissons de la coupe d'Hokkaidō (nord du Japon) photographiés sous loupe binoculaire, comprenant (A) des débris osseux, (B) des dents plus ou moins complètes et (C) des écailles (récoltés respectivement dans les échantillons 1307a ; 1302f et 2226c ; SK047 et 2226c ; se reporter à l'Annexe 1). (D) Foraminifère planctonique (*Globotruncana* spp.) provenant du site DSDP 152 (échantillon 152-02 dans l'Annexe 1), observé sous microscope électronique à balayage.

En complément des tests de foraminifères et des restes fossiles, des échantillons de roches totales ont été prélevés (environ 300 mg) afin d'en extraire la fraction détritique. La détermination de la composition isotopique en néodyme des apports terrigènes permet la comparaison entre le signal détritique et le signal d'eau de mer enregistré par les foraminifères et des restes de poissons.

2. Procédures d'attaque et chimie du néodyme

2.1. Procédures d'attaque des différents supports

Après nettoyage des échantillons, toute la chimie permettant la séparation des terres rares puis du néodyme est effectuée en salle blanche, au Pôle de Spectrométrie Océan (PSO) de l'Ifremer à Brest. L'eau utilisée durant les manipulations est de l'eau ultra-pure (« MilliQ ») maintenue strictement à 18,2 MΩ.cm. Les solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO₃) ont été préparées avec de l'eau ultra-pure et des acides concentrés distillés à deux reprises. Afin de pouvoir réaliser les analyses élémentaires et isotopiques au spectromètre de masse (ICP-MS), il est nécessaire de solubiliser les éléments chimiques et de les isoler pour chaque échantillon. Suivant le type de support, différents protocoles ont été utilisés, dont le détail figure dans les sections suivantes (Fig. 2.2). Dans certains cas, la propreté des manipulations est testée à l'aide de blancs de protocole, lesquels ont été réalisés en respectant toutes les procédures mais sans introduction d'un échantillon d'archive.

2.1.1. Restes fossiles de poissons

Au préalable, chaque échantillon reçoit 500 µL de solution de thulium (Tm), avec une concentration à 74,45 ppb, puis est placé à l'étuve pour évaporation de la solution. Le thulium est utilisé comme un « spike » permettant le calcul des concentrations de chaque terre rare de l'échantillon (Barrat et al., 1996 ; Bayon et al., 2009). Ces calculs seront détaillés dans la section 3 de cette partie. L'apatite étant un matériau très résistant, les restes fossiles sont intégralement dissouts dans de l'HCl concentré (concentration molaire de 12 mol.L⁻¹ ou « 12M »), chauffé à 110°C durant une nuit sur des plaques chauffantes. La solution est ensuite évaporée sur des plaques chauffantes puis re-solubilisée dans 650 µL de 4M HCl (Charbonnier et al., 2012).

2.1.2. Encroûtement des tests de foraminifères

Chaque échantillon est additionné de 200 µL de spike Tm. La quantité de néodyme de la calcite des tests étant négligeable (500 ppb) par rapport à la concentration dans les oxydes de fer (~100 ppm), les

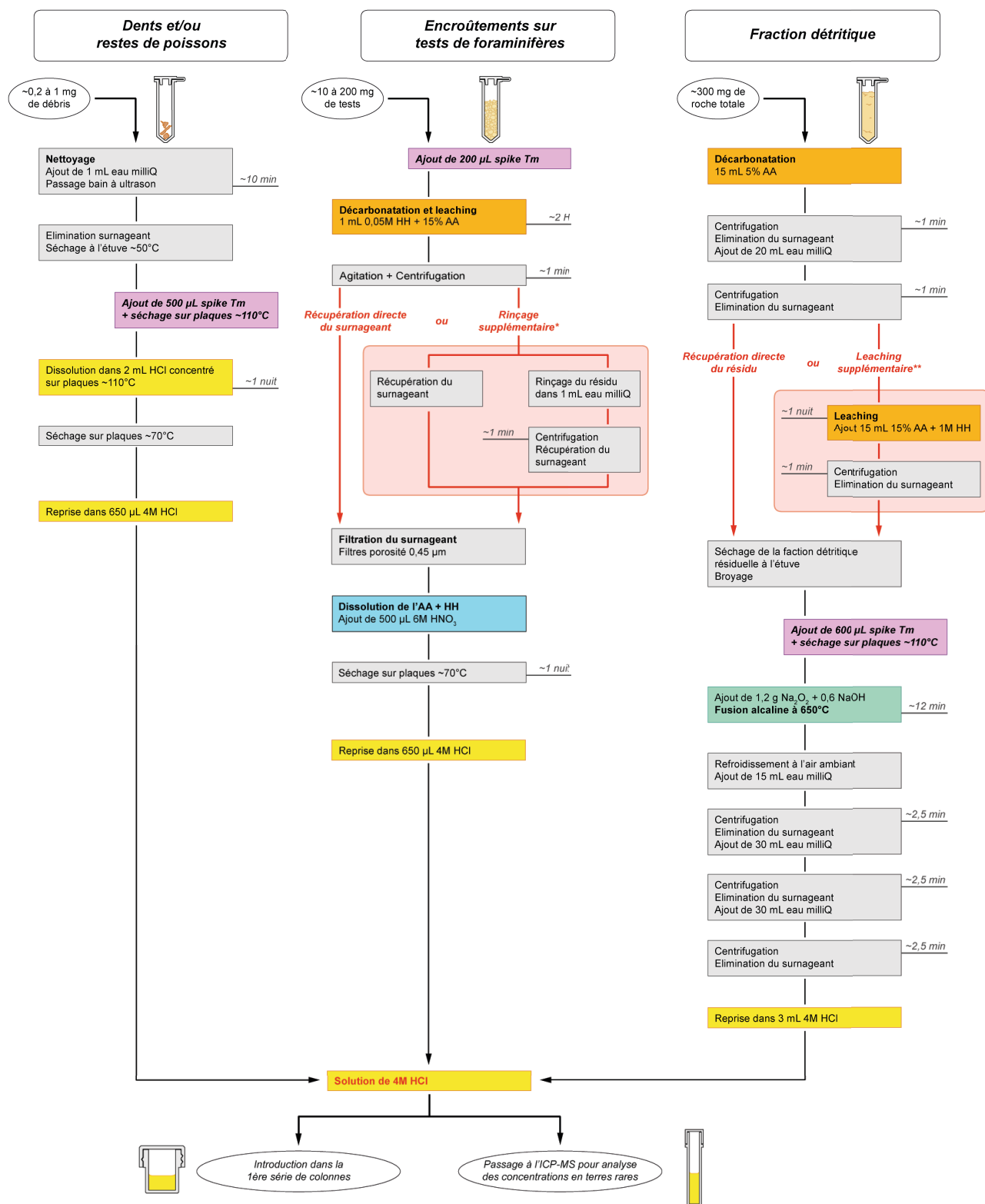


Figure 2.2. Détail des étapes des différentes procédures d'attaque utilisés sur les dents et restes de poissons, les encroûtements d'oxydes authigènes sur les tests de foraminifères, et les échantillons de fraction détritique de sédiments carbonatés.

foraminifères sont donc entièrement dissouts à température ambiante à l'aide d'un mélange d'acide acétique (AA) à 10% et de chlorhydrate d'hydroxylamine (HH) à 0,5M durant environ 2 heures, selon une procédure adaptée de Bayon et al. (2002). Cette brève attaque (ou « *leaching* ») à l'aide d'un acide faible permet de mettre en solution une grande partie des oxyhydroxydes de ferromanganèse présents dans les encroûtements authigènes, sans remobiliser les oxydes de la phase détritique encore présents sur les tests malgré le nettoyage (notamment dans les loges des foraminifères). Après agitation, l'échantillon est centrifugé pendant environ une minute, puis le surnageant est récupéré à l'aide d'une seringue et débarrassé d'éventuelles particules et des plus gros colloïdes en suspension à l'aide d'un filtre à 0,45 µm. Pour certains échantillons, le résidu a été en plus rincé à l'eau ultra-pure, agité et centrifugé de nouveau, puis le surnageant a été prélevé, filtré et rajouté au surnageant précédemment récupéré. Après avoir ajouté 500 µL de 6M HNO₃ permettant de dissoudre l'AA+HH, les échantillons sont séchés sur des plaques chauffantes, et enfin repris dans 650 µL de 4M HCl.

2.1.3. Fraction détritique de la roche totale

Les terres rares présentes dans la fraction détritique des échantillons de roche totale ont été extraites en suivant le protocole de la fusion alcaline décrit par Bayon et al. (2009). Environ 300 mg de sédiments bruts sont décarbonatés à l'aide de 15 mL d'AA à 5%. Après une première centrifugation pendant environ une minute et élimination du surnageant, les échantillons sont rincés par l'ajout de 20 mL d'eau ultra-pure et centrifugés une seconde fois. Le surnageant éliminé, le résidu est séché à l'étuve puis broyé au mortier. Pour certains échantillons, le résidu a été au préalable lixivié avec une solution de AA à 15% et de 1M HH durant une nuit, puis le surnageant est éliminé après centrifugation, afin de se débarrasser des oxyhydroxydes de ferromanganèse de la roche totale. Cette étape supplémentaire a permis de tester la contribution de ces oxydes authigènes en plus des oxydes de la fraction détritique dans le cas de sédiments très carbonatés.

Environ 100 mg de résidu sec et broyé sont ensuite transférés dans des creusets en carbone vitreux pour l'étape de fusion alcaline. Chaque échantillon est au préalable additionné de 600 µL de spike Tm puis placé sur des plaques chauffantes pour évaporation. Après ajout de 1,2 g de peroxyde de sodium (Na₂O₂) et 0,6 g de soude (NaOH), les creusets sont placés dans un four à 650°C pendant 12 min. Une fois les creusets légèrement refroidis à la sortie du four, l'ajout de 15 mL d'eau ultra-pure permet d'obtenir une solution basique, ce qui provoque la co-précipitation des oxydes de fer adsorbant les terres rares de la fraction détritique libérées par la fusion. Les solutions sont transférées dans des tubes afin d'être centrifugées durant 2 min 30. Après élimination du surnageant, un second rinçage avec 30 mL d'eau ultra-pure et un passage à la centrifugeuse est réalisé, puis répété une troisième fois. Après une dernière élimination du surnageant, le résidu est attaqué et remis en solution dans 3 mL de 4M HCl.

2.2. Extraction sur les colonnes de résine

Les terres rares puis les isotopes du néodyme sont extraits à la suite de deux étapes de chromatographie ionique, c'est-à-dire à l'aide d'acides sur des résines échangeuses d'ions contenues dans des colonnes de petites dimensions. Le protocole suivi a été modifié à partir de la méthode élaborée par Pin & Zalduegui (1997), et détaillé dans les sections ci-dessous. Des blancs de colonnes réalisés durant ces opérations permettent de contrôler la propreté des manipulations.

2.2.1. Première série de colonnes et séparation de la fraction terres rares

Ces colonnes contiennent 3,5 mL de résine cationique de type AG 50W-X8 (Bio-Rad Laboratories, USA). La récupération des terres rares s'effectue suivant 5 grandes étapes : le lavage, le conditionnement, le chargement, le nettoyage puis l'élution (Fig. 2.3). La phase de lavage permet de nettoyer la résine des colonnes avec de l' HNO_3 et de l'eau ultra-pure pour éviter toute contamination de l'échantillon. Puis le conditionnement permet de préparer la résine à accueillir les échantillons à l'aide d' HCl . Une partie de la solution (ou aliquote) de 4M HCl contenant l'échantillon dissout est réservé pour l'analyse du contenu en terres rares, le reste est chargé dans une colonne (500 μL sur 650 pour les restes de poissons et les encroûtements de foraminifères, 2 mL sur 3 pour la fraction détritique de la roche totale). Les colonnes dédiées aux blancs de colonnes ne sont pas chargées. La résine adsorbant non seulement les terres rares, mais aussi d'autres éléments (comme le fer), la phase de nettoyage permet d'éliminer une grande partie de ces derniers, car la nature des éléments relâchés par la résine est fonction du volume d'acide ajouté. On parle de « pic d'élution » lorsque le relargage d'un élément donné est maximum par rapport aux autres éléments en présence. L'étape dite d'élution correspond au pic d'élution spécifique des terres rares par l'ajout de 8 mL de 6M HNO_3 , lesquelles sont récupérées dans des bécjers en téflon. Ceux-ci sont alors placés sur des plaques chauffantes et laissés à évaporation totale à 80°C. Le résidu contenant les terres rares est remis en solution dans 200 μL de 0,25 M HCl avant le passage dans la seconde série de colonnes.

2.2.2. Deuxième série de colonnes et séparation de la fraction néodyme

Les colonnes de la deuxième série contiennent une résine Ln (Eichrom Technologies, Inc., USA) spécifique pour les lanthanides. Le protocole reprend les étapes de lavage, conditionnement, chargement, nettoyage et élution de la première série de colonnes, mais en utilisant uniquement du 0,25M HCl et des quantités plus réduites de cet acide (Fig. 2.3). Chaque colonne est chargée avec les 200 μL de solution acide issues de la première série de colonnes. L'ajout de 3 mL d' HCl durant le nettoyage permet d'éliminer une partie des terres rares autres que le néodyme. Le pic d'élution du néodyme est atteint avec l'adjonction de 3 mL de 0,25M HCl . La solution obtenue est placée sur des plaques chauffantes et laissée à 80°C jusqu'à

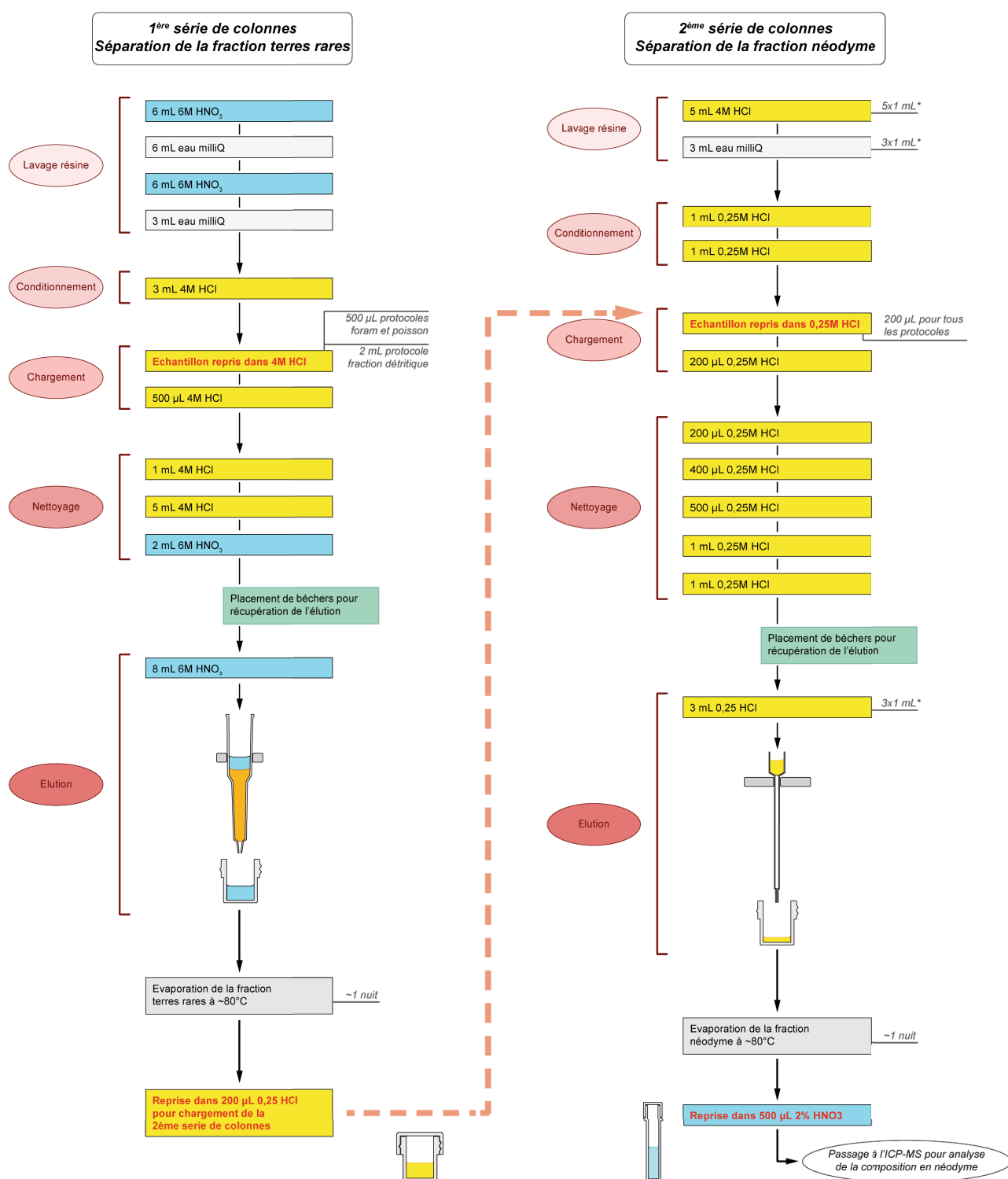


Figure 2.3. Détail des protocoles d'extraction sur colonnes de résine, avec une première série de colonnes pour la séparation des terres rares, puis une deuxième série de colonne pour le néodyme.

évaporation totale. Le résidu enrichi en néodyme est remis en solution dans 500 μL de HNO_3 à 2% pour pouvoir être analysé par la suite à l'ICP-MS.

3. Mesures analytiques

3.1. Analyses élémentaires des terres rares

La spectrométrie de masse est une technique analytique permettant de séparer et d'identifier les éléments constituant un échantillon en fonction de leur masse. L'abondance en terres rares d'une partie des échantillons a été déterminée sur un spectromètre de masse à secteur magnétique (ICP-SFMS) de type Finnigan ELEMENT2 au PSO de l'Ifremer de Brest. Les mesures ont été conduites en basse résolution et corrigées à l'aide de blancs, contenant de l'eau ultra-pure, et des solutions d'interférence. Ces solutions de Ba+Ce, de Pr+Nd et de Sm+Gd+Tb permettent en effet durant chaque série d'analyses d'estimer la production d'oxydes dont les masses atomiques interfèrent avec celles d'autres terres rares (Barrat et al., 1996 ; Bayon et al., 2009). Ces solutions sont re-mesurées tous les trois échantillons afin de contrôler les dérives de l'appareil. Les mesures sont ensuite corrigées en utilisant une solution de référence d'une roche standard (BHVO-2). Bien que les analyses se fassent en basse résolution, les concentrations en terres rares de nos échantillons peuvent être calculées précisément grâce à la méthode par spike de thulium. Du fait des dilutions et des pertes occasionnées par la chimie sur colonnes, il est impossible de récupérer la totalité des terres rares d'un échantillon, et l'analyse par l'ICP-MS ne porte que sur une partie du contenu en terres rares d'origine. Au moment de l'attaque acide des archives, un volume donné de solution de spike Tm à 74,45 ppb a été pesé et introduit dans chaque échantillon. La concentration originale de l'échantillon en Tm sans ajout du spike (notée Tm^*) est estimée à partir des concentrations d'erbium et d'ytterbium, voisins du thulium. L'anomalie de concentration par rapport à la valeur de Tm^* correspond par conséquent au rajout du spike. Connaissant le volume et la masse de spike ajouté initialement, la concentration finale mesurée par l'ICP-MS permet de calculer le facteur de dilution de l'échantillon et les concentrations vraies en terres rares (Barrat et al., 1996 ; Bayon et al., 2009).

Une autre partie de nos échantillons a été analysée sur un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS) de type Agilent 7500 au Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand. Le signal mesuré par l'appareil est calibré en utilisant des solutions synthétiques standards à différentes concentrations. Les standards et des blancs contenant une solution pure de 0,5M HNO_3 sont mesurés tous les 5 échantillons afin de s'assurer que la dérive des mesures du spectromètre est négligeable. Par ailleurs, comme les mesures de nos échantillons sont susceptibles de varier d'une machine à une autre, des standards internationaux (BHOVO-2, BIR1a) sont également mesurés et comparés aux valeurs certifiées, ce qui définit la

reproductibilité externe (ou erreur externe σ). Les calculs des concentrations originales en terres rares de l'échantillon ne nécessitent pas l'utilisation de la méthode du spike Tm.

Afin de faciliter les comparaisons, les concentrations en terres rares de tous les échantillons ont été normalisées par rapport à la composition moyenne de roches sédimentaires post-archéennes australiennes, ou PAAS (pour « *Post-Archean Australian Shales* »), considérée comme représentative de la composition moyenne de la croûte continentale (Taylor & McLennan, 1985), et reportées sur des spectres de terres rares.

3.2. Analyse isotopique du néodyme

La spectrométrie de masse permet également la mesure des abondances isotopiques des éléments étudiés et le calcul de leurs différents rapports isotopiques. L'analyse de la composition isotopique du néodyme des échantillons a été réalisée au PSO de l'Ifremer à Brest, à l'aide d'un ICP-MS à multi-collection (MC-ICP-MS) de type Thermo Scientific Neptune.

Avant passage dans le Neptune, un test de concentration est effectué sur tous les échantillons, hormis les blancs. Une dilution d'un facteur 20 est réalisée avec une aliquote de 25 μL de la solution-mère dans 475 μL d' HNO_3 2%. L'objectif est d'évaluer les concentrations de chaque échantillon afin de pouvoir obtenir par la suite des concentrations proches en refaisant une dilution plus ou moins importante des solutions-mère, ce qui permet de gagner en précision de mesure. Après introduction dans l'appareil, l'échantillon est nébulisé, puis porté à très haute température grâce à une torche plasma. Les atomes de l'échantillon ainsi ionisés sont focalisés en faisceau, puis séparés selon leurs masses atomiques sous l'effet d'un filtre électrostatique puis d'un champ magnétique. Leur réception est assurée par des cages de Faraday dont les positions sont ajustées en fonction de l'élément dont on souhaite mesurer l'abondance isotopique, ce qui permet de mesurer avec une précision les rapports isotopiques d'un grand nombre d'éléments chimiques. Pour cette étude, la cage centrale est positionnée sur l'isotope ^{146}Nd , et une configuration des autres cages optimisée pour les six autres isotopes du néodyme ainsi que pour les deux isotopes 147 et 149 du samarium.

Après obtention des résultats des mesures, une première correction de discrimination de masse est apportée. En effet, les isotopes les plus lourds ayant tendance à diffuser moins vite vers la périphérie du plasma que les isotopes légers, la mesure des abondances isotopiques s'en trouve biaisée. La correction est effectuée par normalisation selon une loi empirique exponentielle qui s'appuie sur le rapport isotopique invariant $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$. Les rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ corrigés ont ensuite été normalisés une seconde fois selon le standard JNdi-1, avec une valeur certifiée du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,512115 \pm 0,000007$ (Tanaka et al., 2000). Comme les mesures effectuées sur le Neptune présentent un fractionnement expérimental propre à la machine qu'il est nécessaire de corriger, la reproductibilité externe des résultats (σ) a été contrôlée par des mesures répétées du standard international La Jolla, dont la valeur certifiée du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est de $0,511858 \pm 0,000007$. Ainsi, la moyenne des valeurs mesurées du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du

standard la Jolla a été calculée pour chaque session de mesure d'une série d'échantillons, et l'écart à la valeur moyenne fournit la valeur de la reproductibilité externe. Par ailleurs, nous avons considéré que les blancs de protocoles et les blancs de colonnes réalisés durant la phase de chimie valident l'absence de contamination des échantillons pour des concentrations inférieures à 100 pg, négligeables par rapport aux quantités analysées.

4. Calculs et modèles d'âges

4.1. Calcul de l' $\epsilon_{Nd(t)}$ et de ses incertitudes

Pour rappel, la notation ϵ_{Nd} exprime la déviation du rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ par comparaison avec le standard CHUR représentant la composition de la terre totale :

$$\epsilon_{Nd} = \left[\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}} - 1 \right] \times 10000$$

Mais pour nos échantillons du Crétacé supérieur et du Paléocène, il faut tenir compte de l'augmentation du rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ par de la désintégration du ^{147}Sm en ^{143}Nd au cours du temps (t) suivant le dépôt de l'archive analysée. Le calcul de la valeur corrigée par l'âge de l'échantillon, donnant la composition isotopique initiale notée $\epsilon_{Nd(t)}$, devient :

$$\epsilon_{Nd(t)} = \left[\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{\text{échantillon}(t)}}{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR(t)}} - 1 \right] \times 10000$$

Le rapport initial ($^{143}Nd/^{144}Nd$)_(t) de l'échantillon est calculé en utilisant la constante de désintégration radioactive λ du ^{147}Sm et l'âge (t) de l'échantillon étudié.

$$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{\text{échantillon}(t)} = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{\text{échantillon}} - \left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} \right)_{\text{échantillon}} \times (e^{\lambda t} - 1)$$

Pour ces calculs, il est également nécessaire de connaître le rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ actuel de l'échantillon afin d'établir la quantité de ^{143}Nd produite par désintégration pendant le temps (t). Durant cette étude, nous avons choisi d'estimer ce rapport à l'aide des concentrations de terres rares mesurées pour un même échantillon. La valeur du $^{147}Sm/^{144}Nd$ actuel est obtenue en faisant le rapport des concentrations du

samarium et du néodyme de l'échantillon multiplié par le rapport d'abondance des isotopes 147 et 144, lequel est de 0,6049 :

$$\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{échantillon}} = \frac{[\text{Sm}]}{[\text{Nd}]} \times 0,6049$$

De même, le rapport $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}(t)}$ est calculé en utilisant la constante de désintégration radioactive du ^{147}Sm et l'âge (t) de l'échantillon, ainsi que la composition isotopique actuelle $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$ et du rapport actuel $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$ du standard CHUR :

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}(t)} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}} - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}} \times (e^{\lambda t} - 1)$$

Pour les calculs des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ de nos échantillons, nous avons choisi les valeurs les plus récemment publiées des constantes et des standards, avec $\lambda = 6,54.10^{-12}$ (Lugmair & Marti, 1977), $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0,512630$, et $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0,1960$ (Bouvier et al., 2008).

Concernant le calcul de l'erreur $\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}(t)}}$ associée à chaque valeur d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$, nous avons tenu compte de l'incertitude liée à la mesure du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ d'un échantillon exprimée par la reproductibilité externe (σ), ce qui donne :

$$\sigma_{\epsilon_{\text{Nd}(t)}} = - \left(\epsilon_{\text{Nd}(t)} - 1000 \times \left[\frac{\sigma + \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{échantillon}(t)}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}(t)}} - 1 \right] \right)$$

Cette erreur est ensuite multipliée par 2 afin d'obtenir un intervalle de confiance de 95% pour la valeur $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ (2σ).

4.2. Datation des échantillons et modèles d'âges

L'âge des échantillons analysés a été estimé d'après des données biostratigraphiques. Il s'agit principalement de celles figurant dans les publications DSDP et ODP, dans les rapports initiaux produits durant les legs (« *Initial Reports* ») et les résultats scientifiques (« *Scientific Results* ») publiés après les missions océanographiques. Ces derniers sont souvent plus précis concernant les biozones, et ont donc été privilégiés. Nous avons basé les modèles d'âge essentiellement sur les premières apparitions (FAD ou « *First Appearance Datum* ») et les dernières apparitions (LAD ou « *Last Appearance Datum* ») d'espèces de nannofossiles calcaires (coccolithophoridés) et de foraminifères planctoniques et benthiques. Dans certains cas, les données de magnétostratigraphie et de chimiostratigraphie du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) ont été utilisées en complément. Nous avons choisi comme points d'ancrage certaines données

qui, reliées entre elles, définissaient les meilleures droites d'extrapolation linéaire au milieu de l'ensemble des données. Les relations âge-profondeur dans le sédiment ont été extrapolées linéairement entre ces points d'ancrage. Tous les âges absolus utilisés proviennent de la *Geologic Time Scale* 2012 (GTS2012) (Gradstein et al., 2012), l'échelle des temps géologiques la plus récente à l'heure où ce manuscrit est rédigé. Le détail des données, de leurs références et des calculs utilisés pour recalculer les âges absolus des échantillons de la thèse figure intégralement dans l'Annexe 7.

4.3. Bases de données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et valeurs publiées recalculées

Au cours de cette étude, nous avons comparé nos valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ avec celles disponibles dans la littérature. Aussi, une base de données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites néritiques et océaniques la plus exhaustive possible a été établie pour toute la durée du Crétacé et du Paléogène (~145 à 23 Ma), à partir des données de dents de poissons, d'oxydes authigéniques de sédiments carbonatés ou encroûtant des foraminifères, de phosphates et de fraction détritique des précédentes études. Cependant, une comparaison directe de nos travaux avec ceux d'autres auteurs ne peut être qu'approximative, du fait que ces derniers utilisent souvent d'autres valeurs pour le standard CHUR (notamment celles de Jacobsen & Wasserburg, 1980). Par ailleurs, leurs modèles d'âges sont calibrés sur des échelles de temps variant d'une publication à l'autre. Dans un souci de cohérence avec nos résultats, nous avons choisi de ré-établir tous les modèles d'âges en les calibrant sur la GTS2012. Cela a permis de pouvoir correctement placer les données les unes par rapport aux autres temporellement. Nous avons également tenu compte de ces âges recalculés afin de refaire tous les calculs d' $\epsilon_{Nd(t)}$, avec les mêmes valeurs pour le standard CHUR (Bouvier et al., 2008) et la constante de désintégration λ du ^{147}Sm (Lugmair & Marti, 1977), en reprenant simplement les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, l'erreur externe σ et le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ publiés par les auteurs.

La base de données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ du Crétacé a également été utilisée pour établir des moyennes de valeurs par site néritique ou océanique. Nous avons choisi les intervalles du Cénomanién-Turonien et du Maastrichtien, correspondant chacun à un extrême climatique entre le début et la fin du Crétacé supérieur. Des moyennes ont été calculées pour l'intervalle du Campanien, afin d'établir des valeurs moyennes pour les sites dépourvues de valeurs durant l'intervalle Cénomanién-Turonien ou le Maastrichtien.

Toutes les données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ obtenues durant cette thèse sont reportées dans l'Annexe 2, et les données de concentrations en terres rares dans l'Annexe 3. La base de données des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ disponibles pour le Crétacé et le Paléogène est reportée intégralement dans l'Annexe 6, ainsi que le détail des calculs. Les modèles d'âges recalibrés selon la GTS2012 et les calculs des âges absolus des données de la littérature sont détaillés dans l'Annexe 7.

Résumé de la Partie 2

- ▶ Des échantillons de restes fossiles de poissons, de tests de foraminifères et de fraction détritique ont été triés et préparés à partir de sédiments provenant de sites néritiques ou océaniques. La composition isotopique en néodyme des oxydes encroûtant les tests de foraminifères et l'apatite biogène des restes fossiles permet d'accéder à la signature des eaux de fond des différentes localités étudiées. La composition isotopique des échantillons de fraction détritique reflète celle des apports continentaux locaux.
 - ▶ Après préparation et attaque à l'acide des échantillons, les terres rares des différents supports sont extraites par chromatographie ionique à l'aide d'une première série de colonnes de résine. Une partie de la solution enrichie en terres rares obtenue passe sur une deuxième série de colonnes afin de séparer spécifiquement le néodyme.
 - ▶ Les concentrations en terres rares et la composition isotopique en néodyme des échantillons sont mesurées par spectrométrie de masse. Les calculs des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ sont corrigés en fonction de l'âge de l'échantillon. Ces âges numériques ont été établis à l'aide de modèles utilisant les données biostratigraphiques, magnétostratigraphiques et chimiostratigraphiques disponibles dans la littérature, calibrées selon la GTS2012.
-

Partie 3

**Signature isotopique des sites néritiques et des zones
potentielles de plongée d'eaux profondes**

Partie 3

Signature isotopique des sites néritiques et des zones potentielles de plongée d'eaux profondes

1. Introduction - Résumé

L'étude de la composition isotopique en néodyme des archives sédimentaires a conduit à l'amélioration des connaissances concernant la circulation océanique profonde durant le Crétacé, permettant de formuler différentes hypothèses mais soulevant également problèmes et contradictions. Un des points principaux concerne le réchauffement des eaux profondes (Huber et al., 2002 ; Cramer et al., 2011). Certaines études suggèrent que l'évaporation intense des eaux des mers épicontinentales a pu conduire à la plongée d'eaux chaudes et hypersalées aux basses latitudes (Brass et al., 1982 ; Voigt, 2008), notamment dans le Golfe du Mexique et la zone de Demerara Rise dans le proto-Atlantique nord du début du Crétacé supérieur (Woo et al., 1992 ; Friedrich et al., 2008 ; MacLeod et al., 2008). D'autres auteurs estiment que le réchauffement des eaux profondes est la conséquence du réchauffement global des eaux durant le Crétacé, et que la circulation générale est dominée par la convection des eaux aux hautes latitudes, comme pour la période actuelle (Brady et al., 1998 ; Bice & Marotzke, 2001 ; Poulsen et al., 2001).

Les aires potentielles de production d'eaux profondes dans l'océan Atlantique et l'océan Austral sont les plus étudiées durant le Crétacé supérieur. A l'aide de leurs travaux basés sur les isotopes du néodyme, MacLeod et al. (2008 ; 2011), Jiménez Berrocoso et al. (2010) et Martin et al. (2012) soutiennent l'hypothèse d'une aire de plongement aux basses latitudes de l'Atlantique du Nord à proximité de Demerara Rise. Les auteurs ont proposé la formation des eaux chaudes et hypersalées de la « *Demerara Bottom Water* » (ou DBW) par évaporation dans les mers épicontinentales du Brésil. Durant le Crétacé supérieur, cette source d'eau profonde aurait alterné avec d'autres zones de convection localisées dans l'ouest de la Téthys ou dans le nord de l'Atlantique (Martin et al., 2012). A l'inverse, Robinson et al. (2010), Robinson & Vance (2012) et Murphy & Thomas (2013) suggèrent que la « *Southern Component Water* » (SCW) produite dans les hautes latitudes de l'océan Austral se soit propagée non seulement dans l'Atlantique sud et le proto-océan Indien, mais également jusque dans l'Atlantique nord à partir du Campanien. La SCW aurait été la source principale d'eaux profondes dans ces bassins et une source persistante durant tout le Crétacé supérieur et le Paléocène (Thomas et al., 2003 ; Murphy & Thomas, 2012), les hautes latitudes de l'Atlantique nord ne devenant une source significative qu'à partir de l'Oligocène (Via & Thomas, 2006). Concernant le Pacifique, les études isotopiques de l'oxygène et du néodyme ont suggéré l'existence de zones de plongement dans le Nord ou dans le Sud de ce vaste océan durant le Crétacé supérieur, voire une alternance de ces deux sources

(Frank et al. (2005) ; Thomas (2004) ; Hague et al. (2012). La plupart des simulations numériques montrent une production d'eaux profondes dans le nord-ouest du Pacifique (Pucéat et al., 2005a ; Poulsen et al., 2001 ; Otto-Bliesner et al., 2002 ; Monteiro et al., 2012), bien que d'autres auteurs proposent au contraire une convection des eaux dans le sud du Pacifique (Brady et al., 1998 ; DeConto et al., 2000).

Il existe de grandes inégalités dans la distribution des sites étudiés pour leur signature isotopique en néodyme entre les différents bassins océaniques. Comparées à l'Atlantique et au proto-océan Indien, les vastes étendues du Pacifique n'ont été étudiées qu'à l'aide de sites océaniques provenant d'une zone géographique relativement restreinte, qui correspondait à la partie centrale du bassin durant le Crétacé. Ces données isotopiques proviennent principalement des deux plateaux basaltiques sous-marins de Shatsky Rise et d'Ontong-Java, ou de sites localisés sur des guyots (Thomas, 2004 ; Frank et al., 2005 ; MacLeod et al., 2008 ; Le Houëdec et al., 2009 ; Robinson et al., 2010 ; Hague et al., 2012 ; Murphy & Thomas, 2012). La faible couverture spatiale des données s'explique d'une part du fait de la paléo-profondeur du plancher océanique, souvent trop importante pour la conservation des carbonates porteurs du signal isotopique, et d'autre part par la disparition du plancher océanique lui-même par subduction, notamment de la plaque de Farallon vers l'est et de la plaque de Kula vers le nord du Pacifique.

De plus, les études existantes se sont focalisées sur les bassins océaniques, et les données provenant des sites des marges continentales sont rares pour le Crétacé. Elles se sont concentrées principalement autour de la Téthys et du « *Western Interior Seaway* » (WIS), une mer épicontinentale peu profonde située sur l'Amérique du Nord et reliant l'Arctique et l'océan Atlantique (Grandjean et al., 1988 ; Pucéat et al., 2005b ; Soudry et al., 2006 ; Charbonnier et al., 2012 ; Zheng et al., 2013). Il est cependant nécessaire d'avoir accès à la signature isotopique des marges continentales entourant un bassin océanique pour retrouver l'origine géographique d'une masse d'eau et ainsi déterminer son trajet. En effet, la composition isotopique d'une masse d'eau profonde dépend de la signature au niveau des marges, qui dépend elle-même de la composition des continents adjacents. Par conséquent les variations du signal dans les océans peuvent être liées à la fois aux changements d'apports continentaux dans les zones sources et à la circulation océanique (Frank, 2002). Comme la composition isotopique des marges est particulièrement sensible aux changements de matière érodée des continents, lesquelles se répercutent sur la signature des eaux profondes produites, les données néritiques sont primordiales dans la formulation d'hypothèses de paléo-circulations des masses d'eaux.

Un des objectifs de ce travail de thèse consiste en l'amélioration de la couverture spatiale des données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ au niveau des sites néritiques, notamment autour des zones potentielles de formation d'eaux profondes proposées dans la littérature. Pour le début de ce travail d'analyse, nous avons voulu documenter pour la première fois un site néritique du Pacifique, et le choix s'est porté sur la paléo-marge nord-ouest du Pacifique, zone probable de convection des eaux durant le Crétacé supérieur (Thomas, 2004 ; Pucéat et al., 2005a ; Poulsen et al., 2001 ; Otto-Bliesner et al., 2002 ; Monteiro et al., 2012). Les résultats ont fait l'objet d'une publication dans *Chemical Geology*, présentée ci-après. Des échantillons de sédiments du Crétacé supérieur ont été prélevés dans le nord-ouest de l'île d'Hokkaidō (Japon). Malgré la présence de

foraminifères benthiques, dont les biozones ont permis d'établir un modèle d'âge (Nishi et al., 2003), la grande majorité des spécimens est composée de formes agglutinées à ciment siliceux impropres à l'extraction des isotopes du néodyme (Kaiho, 1991). Le tri des résidus de tamisage (fraction supérieure à 63 μm) a cependant révélé la présence de restes fossiles de poissons sous forme d'écailles et de fragments de dents, ou d'os. L'analyse isotopique de ces restes a révélé des valeurs très radiogéniques, généralement comprises entre -1 et -3 unités- ϵ environ, pour un intervalle de temps compris entre le Turonien et le début du Campanien. Ce signal est interprété comme reflétant la signature à la base de la colonne d'eau des masses d'eau de surface baignant la paléo-marge continentale du Nord du Japon. En comparaison, les échantillons de roches totales contemporains montrent des valeurs moins radiogéniques et plus constantes, autour de -4 unités- ϵ . Cette différence suggère que les phénomènes de « *boundary exchange* » sur cette marge, s'ils ont pu contribuer à diminuer localement l' ϵ_{Nd} des eaux de surface arrivant sur la marge, ne masquent pas complètement le signal océanographique. Ces eaux plus radiogéniques que les sédiments locaux proviennent ainsi nécessairement d'une autre région du Pacifique, caractérisée par des apports détritiques plus radiogéniques que ceux de la zone d'étude. Actuellement, des eaux de surface très radiogéniques (entre -4 et -2 unités- ϵ) influencées par des archipels volcaniques sont ramenées du nord du Pacifique le long de la façade nord-est de l'Asie par le courant de l'Oyashio (Amakawa et al., 2009). Une situation similaire a pu affecter la paléo-marge japonaise durant le Crétacé supérieur. Quoiqu'il en soit, ces résultats attestent de la présence d'eaux de surface très radiogéniques dans le nord-ouest du Pacifique, région potentielle de plongement des eaux, ce qui pourrait indiquer la provenance des valeurs radiogéniques des eaux profondes enregistrées dans les sites océaniques du Pacifique central. Les implications paléo-océanographiques de ces observations pour le Pacifique sont discutées au cours de cette partie.

Par ailleurs, des échantillons supplémentaires provenant d'autres sites néritiques ont été analysés dans le cadre de ce travail de thèse. Bien que leurs positions soient moins stratégiques et ne permettent pas de débattre de la circulation océanique profonde, ils contribuent néanmoins à l'amélioration de la couverture géographique des données néritiques pour le Crétacé. Ces résultats sont présentés à la fin de cette partie.



Evolution of the neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin: new constraints on possible end-members for the composition of deep-water masses in the Late Cretaceous ocean



Mathieu Moiroud ^{a,*}, Emmanuelle Pucéat ^a, Yannick Donnadiou ^b, Germain Bayon ^c, Kazuyoshi Moriya ^d, Jean-François Deconinck ^a, Maud Boyet ^e

^a UMR CNRS 6282 Laboratoire Biogéosciences, Université de Bourgogne, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon, France

^b UMR CEA/CNRS 1572 Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CE Saclay, Orme des Merisiers, Bât. 701, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

^c IFREMER, Unité de Recherche Géosciences Marines, 29280 Plouzané, France

^d Department of Earth Sciences, School of Education, Waseda University, Nishiwaseda 1-6-1, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8050, Japan

^e UMR CNRS 6524 Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, 5 rue Kessler 63038 Clermont-Ferrand, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 April 2013

Received in revised form 1 August 2013

Accepted 6 August 2013

Available online 17 August 2013

Editor: U. Brand

Keywords:

Cretaceous
neodymium isotopes
oceanic circulation
Japan

ABSTRACT

The Neodymium (Nd) isotope composition of fish remains has been widely used to track past changes in oceanic circulation. Although the number of published Nd isotope data for the Cretaceous has markedly increased in the last years, no consensus has been reached on the structure of the oceanic circulation and its evolution during the Late Cretaceous. Yet this period is characterised by major geodynamical and climatic changes and marked by the disappearance of global oceanic anoxic events in which changes in oceanic circulation modes may have played a significant role.

In this study we present the first record of Nd isotopic composition of fish remains from continental margin environments on the northwestern Pacific margin (Yezo Group in the Hokkaidō area, Northern Japan) for the Late Cretaceous period. This record, interpreted in terms of Nd isotopic composition of local neritic seafloor seawater, is characterised by relatively radiogenic Nd isotope compositions and presents variations of several ϵ -units from the Turonian to the Campanian ranging from ~ -5.5 to ~ 0.5 ϵ -units, although most values remain in the ~ -1 to ~ -3 range. Conversely, the local detrital fraction remains more constant and around -4 ϵ -units on the studied interval. This new set of seawater Nd data contains some of the most radiogenic values for the Cretaceous published yet. The more radiogenic seawater Nd isotope values compared to that of the sediments points to an input of radiogenic seawater in the studied area by surface currents during the Late Cretaceous. Similarly to the modern configuration, these radiogenic waters could have been conveyed in the studied area by a southward current comparable to the modern Oyashio current bathing the Hokkaidō area. Our data are then consistent with the presence in the northern Pacific of highly radiogenic seawater, and support the northern and northwestern Pacific as a possible radiogenic source for the deep parts of the basin. As such this work represents a first step toward a better characterisation of the various end-members that could have contributed to the Nd isotopic signature of the deep-water masses filling the Cretaceous oceans.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

After the extreme warmth of the Cenomanian–Turonian interval, the climate of the Late Cretaceous was characterised by a long-term cooling, which intensified during the Campanian (Huber et al., 1995; Pucéat et al., 2003; Steuber et al., 2005; Friedrich et al., 2012). This long-term decrease of temperatures is concomitant to the termination of the occurrence of worldwide oceanic anoxic events (OAEs) in the sedimentary records (Jenkyns, 2010). The widening of the Atlantic Ocean, variations in the Panama Strait depth and the first stages of Tethyan Ocean

closure strongly affected the palaeogeography during the Late Cretaceous, and may have induced major changes in the oceanic circulation. Yet the oceanic circulation modes and their evolution during the Cretaceous period remain unclear, despite the growing set of palaeoceanographic data recently published (e.g. Frank et al., 2005; MacLeod et al., 2008, 2011; Robinson et al., 2010; Friedrich et al., 2012; Martin et al., 2012; Murphy and Thomas, 2012; Robinson and Vane, 2012).

In the past decades, the neodymium isotopic composition ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, expressed as ϵ_{Nd}) has been increasingly used to track oceanic circulation in both modern and ancient oceans (e.g. Frank, 2002; Goldstein and Hemming, 2003; Thomas, 2004; Piotrowski et al., 2008; Robinson et al., 2010). Neodymium is exported to the oceans through

* Corresponding author.

E-mail address: mathieu.moiroud@u-bourgogne.fr (M. Moiroud).

weathering and drainage of subaerially exposed rocks on the continents (Piepgras et al., 1979; Goldstein and O'Nions, 1981; Frank, 2002; Tachikawa et al., 2003). The short oceanic residence time of Nd (~300 to ~600 years) (Frank, 2002; Tachikawa et al., 2003; Arsouze et al., 2009) relative to the oceanic mixing rate of about 1500 years (Broecker and Peng, 1982) and differences in general age and composition of the rocks surrounding oceanic basins give rise to distinct interbasinal differences in the ϵ_{Nd} values of the water masses. Each deep-water mass has a characteristic Nd isotopic signature derived from the composition of Nd that is discharged into the source regions (Piepgras and Wasserburg, 1982). At present, the unradiogenic signature of North Atlantic Deep Water ($\epsilon_{\text{Nd}} = -13.5 \pm 0.5$) derives from the contribution of Nd from Archean and Proterozoic continental rocks in northern Canada and Greenland (Piepgras and Wasserburg, 1987; Lacan and Jeandel, 2005a, 2005b). In contrast, the Pacific Ocean has a more radiogenic composition ($\epsilon_{\text{Nd}} = 0$ to -5) that reflects the weathering of island arc material (Piepgras and Jacobsen, 1988; Shimizu et al., 1994; Amakawa et al., 2004b, 2009).

During the latest Cretaceous (Campanian–Maastrichtian), a long-term decrease in deep or intermediate water ϵ_{Nd} to values of about -11 depicted at different sites of the Southern Ocean has been interpreted as reflecting the onset of deep-water production in the Southern Ocean and a more vigorous oceanic circulation (Robinson et al., 2010; Robinson and Vance, 2012). Conversely, an increase in the ϵ_{Nd} of bottom waters to values of about -11 as well, depicted in North Atlantic sites during the latest Cretaceous (Maastrichtian) has been interpreted as the result of the initiation of deep-water production in the northern Atlantic (MacLeod et al., 2011). Deep-water production has also been suggested to occur at low latitude sites of the Atlantic during the Late Cretaceous (Friedrich et al., 2008; MacLeod et al., 2008, 2011). Based on modeling experiments (Poulsen et al., 2001; Otto-Bliesner et al., 2002; Pucéat et al., 2005b), on benthic and planktonic foraminifera carbon or oxygen isotopic composition (Barrera et al., 1997), and on ϵ_{Nd} values (Thomas, 2004; Hague et al., 2012), high latitudes of the North and South Pacific have additionally been suggested as potential sites of deep-water production.

Therefore no consensus has yet emerged on the origin of the deep-waters bathing the different oceanic basins and the nature of the oceanic circulation changes that occurred during the Late Cretaceous. Part of these uncertainties arises from the still insufficient spatial distribution of deep-water Nd isotopic data and from the lack of surface water ϵ_{Nd} data in the potential areas of deep-water formation (Pucéat, 2008). As variations depicted in the ϵ_{Nd} of a deep-water mass can reflect either a change in oceanic circulation (mixing with different water masses or changes in the location of deep-water sinking) or a change in the composition of the continents eroded around the source area, surface water ϵ_{Nd} data around possible areas of water convection may help to interpret existing deep-water signals.

The Nd isotope composition of upper ocean waters can be reconstructed in neritic environments by the analysis of fish remain ϵ_{Nd} deposited on continental shelves (Grandjean et al., 1987; Pucéat et al., 2005a; Soudry et al., 2005, 2006; Charbonnier et al., 2012). Fluorapatite of fossil fish remains (teeth, bones, and scales) is characterised by relatively high Nd concentrations (100–1000 ppm) (e.g., Wright et al., 1984; Shaw and Wasserburg, 1985; Staudigel et al., 1985) and acquire their Nd isotope composition during early diagenesis, at the sediment–water interface. Consequently their ϵ_{Nd} reflects that of seawater at the base of the water column. In neritic environments, where the sediment–water interface remains at shallow depths and where seawater is well-mixed by wave motion and strong currents, fish remain ϵ_{Nd} allows to access the Nd isotope composition of these shallow, neritic seawaters. Importantly, interactions between sediments and seawater are known to occur on continental margins and on shelves (termed ‘boundary exchanges’) (Lacan and Jeandel, 2005a, 2005b; Jeandel et al., 2007; Arsouze et al., 2009; Carter et al., 2012). As a result, Nd isotope composition of seawater in neritic environments is

likely to differ from that of surface pelagic seawater. Yet especially because the composition of seawater flowing along margins and on shelves is more impacted by changes in the composition of nearby erosional inputs, their evolution around the areas of surface water sinking should help to discuss the evolution of ϵ_{Nd} depicted in deep-waters (oceanic circulation changes vs. changes in erosional inputs in the source area).

Here we focus on the margin of one of the potential areas of deep or intermediate water production during the Late Cretaceous, the North-West Pacific (Poulsen et al., 2001; Otto-Bliesner et al., 2002), for which no data currently exist. We collected fish debris from samples of Cenomanian to Campanian marine sediments deposited in shelf to slope environments of two sections of the Hokkaidō area (northern Japan), and analysed them as well as the detrital fraction for their Nd isotope composition in order to reconstruct and discuss the evolution of the surface waters $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ during the Late Cretaceous at this site on the palaeo-margin of North Japan. Although other sites on the northern Pacific margin are required to obtain a more complete view of the Nd isotopic composition of the upper ocean waters and their evolution due to changes in erosional inputs in this area, this study represents the first step to improve the spatial and temporal set of data available in this region for the Cretaceous.

2. Geological setting

The sections studied in this work are exposed in the Yezo Group from Hokkaidō, northern Japan (Fig. 1). The Yezo Group conformably overlies the Sorachi Group, a volcano-sedimentary sequence corresponding to the Jurassic oceanic arc phase (Takashima et al., 2002). During the Late Jurassic, the main subduction zone responsible for the original Japanese continental arc was shifted further offshore to form other oceanic arcs. Consequently, the major island arc volcanism ceased in the northern Japanese area during the Early Cretaceous. No back arc basin existed behind the future Japanese islands during the Cretaceous, as the rifting of the Sea of Japan only started during the Oligocene to form the modern back arc basin (Ingle, 1992; Tamaki et al., 1992). The Japanese islands formed an eastern margin of the Asian continent to which they were still attached. The Cretaceous sediments collected in this study were thus deposited along the Asian continental margin and represent forearc deposits (Takashima et al., 2002).

The Cretaceous forearc sediments of the Yezo Group comprise thick sandstone and mudstone sequences, with abundant intercalations of volcanic tuff, turbiditic sandstone beds and frequent hiatuses, related to a regressive sequence from the Early Aptian to Early Maastrichtian (Fig. 2). Facies studies suggest an eastward deepening of depositional environments, from coastal plain to continental slope. Cenozoic fluvial and shallow marine sediments disrupt the sedimentary series in its upper part (Takashima et al., 2004).

The studied sections encompass the upper Hikagenosawa (Lower Cenomanian), Saku (Upper Cenomanian–Late Turonian), and Haborogawa (Uppermost Turonian–Early Maastrichtian) Formations, in the Tomomae area of the Yezo Group (Fig. 2). These sediments were deposited from Cenomanian to Campanian in outer to inner shelf environments (Takashima et al., 2004). Due to the presence of many coarse-grained gravity flows deposits, the selected samples were carefully extracted in intervals of fine grain-sized sediments, with minimal evidence of bioturbation, slump or turbiditic deposits. X-ray powder diffraction analyses were performed on the bulk sediments samples analysed in this work for their Nd isotope composition and REE patterns, along with 12 additional bulk sediments samples, in order to characterise their mineralogical composition (see Supplementary information). These analyses reveal that the mineralogical composition of the selected samples is quite similar, with a dominance of quartz and smaller amounts of clay minerals (mainly illite/smectite mixed-layers, illite and kaolinite), plagioclases and micas.

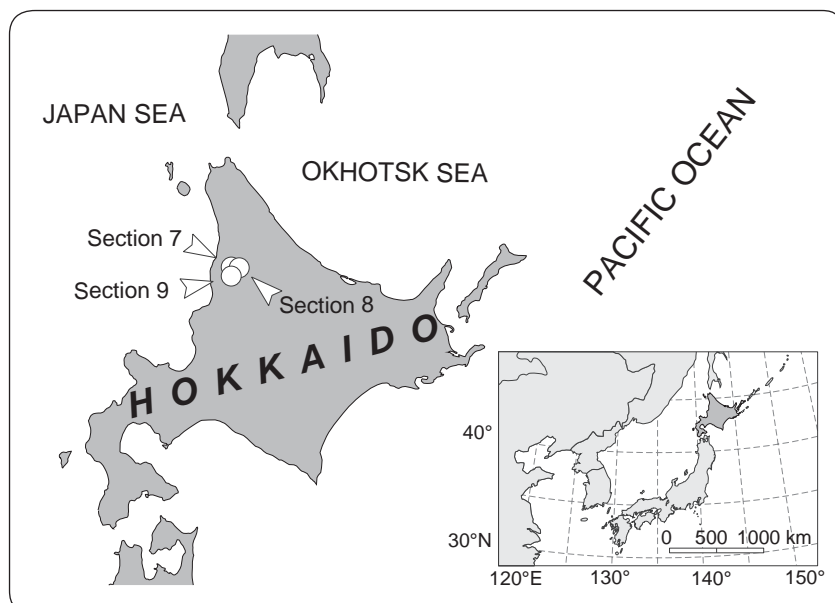


Fig. 1. Modern location of the studied area.

3. Methods

Fish debris were handpicked from the $>63 \mu\text{m}$ fraction of the washed and sieved bulk rock samples, and a total of 36 samples were recovered for isotopic analyses. In addition, five samples of bulk rock were extracted in order to analyse the isotopic signature of their detrital fraction.

Fish debris were washed and ultrasonicated in distilled water to remove potential clay particles. No reductive/oxidative cleaning of potential authigenic coating was performed, because it was shown that the Nd isotopic composition of these coatings was undistinguishable from that of the fish remains (Martin et al., 2010). Indeed, previous studies have shown that oxidative/reductive cleaned and uncleaned fish debris yield very close (<0.5 epsilon units) Nd signature (Hague et al., 2012). Fish remains were subsequently dissolved in twice sub-boiled 12M HCl.

The detrital fraction of the samples was digested by alkaline fusion following procedure recommended by Bayon et al. (2009). Bulk sediments were first decarbonated with 2% acetic acid. The fusion was performed through addition of sodium peroxide (Na_2O_2) and sodium hydroxide (NaOH) and heating at 650°C during 12 min. After fusion, subsequent addition of ultrapure water into the melt led to iron oxide co-precipitation in basic solution, absorbing the REEs. These Fe-oxyhydroxide phases were then cleaned, dried and ultimately dissolved in 4 M HCl.

Aliquots of dissolved fish debris and alkaline fusion residues solutions were used to determine REE abundances. Most of the solutions were analysed on an Agilent 7500 inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). Since the REE contents in these samples are very high, we have used CMS synthetic standards of different concentrations (1–15 ppb) to calibrate the signal. For our samples, dilution factors were comprised between 1.10^4 and 2.10^5 . These three standards and pure 0.5 M HNO_3 were measured every 5 samples to measure the instrumental drift. The external reproducibility of the method is estimated by repeatedly running standard rocks (e.g. BHOVO-2, BIR1a) and is better than 5% for REE. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios were also measured by ICP-MS. The precision on these ratios, as monitored by the repeated measurement of the CMS standard, is better than 1%. The solutions of several samples were analysed on an Element2 inductively coupled plasma sector field mass spectrometer (ICP-SFMS) at the Pôle Spectrométrie Océan (PSO, Brest, France). The analyses were performed with the low-resolution mode

but corrected from oxide and hydroxide interferences by analysing MilliQ water and reference solutions of Ba + Ce, Pr + Nd and Sm + Gd + Tb (Barrat et al., 1996; Bayon et al., 2009). Sample elemental concentrations were calculated using the Tm spike addition method. The sample analyses were calibrated against an unspiked BHVO-2 reference solution. Analysis of the reference solution was run every three samples to prevent instrumental drift. Elemental concentrations were then calculated using the samples mass and the amount of Tm spike added (Barrat et al., 1996; Bayon et al., 2009).

The neodymium content of the fish remains and the detrital fraction was extracted following a procedure described in Bayon et al. (2012), based on the method developed by Pin and Zalduegui (1997). The remaining solution of dissolved fish debris and alkaline fusion residues were placed in a first set of columns (20 mL) packed with Bio-Rad AG50W-X8 resin. The Fe content was removed by washing of the columns with 4 M HCl. The elution of the rare earth elements (REE) was performed with progressive adjunction of 6 M HNO_3 . The solutions were subsequently transferred in a second set of columns (2 mL) containing Ln resin (Eichrom), where the Nd content was eluted with 0.25 M HCl.

Nd isotope measurements were performed at the PSO (Brest, France) on a Neptune multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS, Thermo Fisher Scientific). Nd isotope ratios were corrected for mass discrimination by normalising to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ using an exponential law. The corrected isotopic ratios were normalised to $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$ for the JNdi-1 Nd standard (Tanaka et al., 2000). Analyses of the JNdi-1 standard at concentrations matching those of the measured samples gave $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.512083 ± 0.000018 (2 s.d., $n = 33$), which corresponds to an external reproducibility of $\sim 0.35 \epsilon$. Nd blanks were typically less than 50 pg and hence usually negligible relative to the Nd signals measured in this study.

The Nd isotopic ratios are expressed with the epsilon notation ($\epsilon_{\text{Nd}} = [(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$) corrected for the radioactive decay of ^{147}Sm to ^{143}Nd using the Nd and Sm concentrations determined for the same samples ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = \text{Sm}/\text{Nd} \times 0.6049$), the absolute age estimates (t) of the studied sedimentary units, and the ^{147}Sm radioactive decay constant λ (6.54×10^{-12} ; Lugmair and Marti, 1977). The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios measured in the samples were corrected for post-sedimentation decay of ^{147}Sm using their measured present-day values and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios. The CHUR

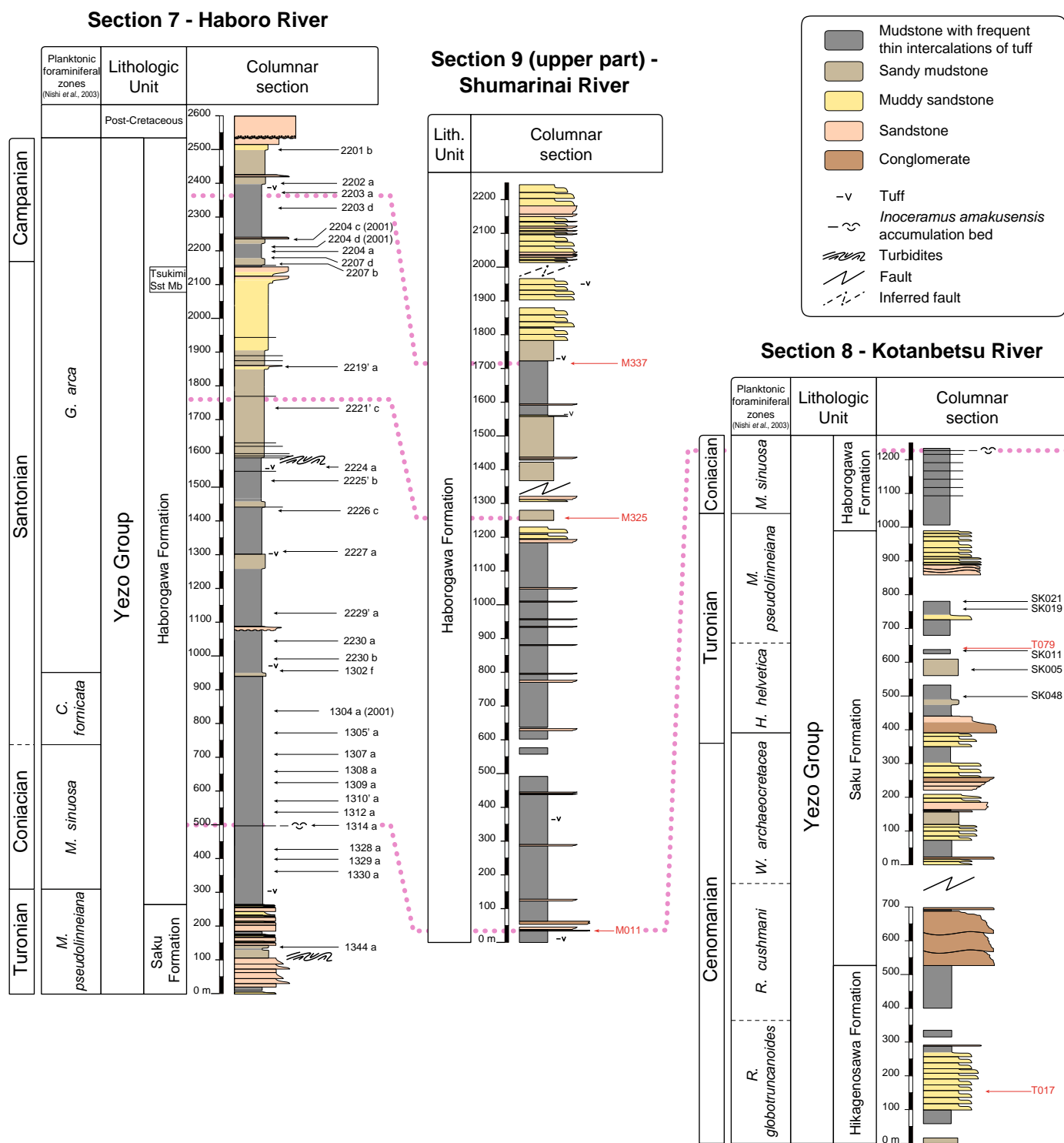


Fig. 2. Lithology and biostratigraphy of the sections (modified from Takashima et al., 2004). The foraminiferal zonation is after Nishi et al. (2003). Arrows on the sections indicate the names and positions of the sampled levels.

(CHondritic Uniform Reservoir) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio was corrected using a present-day value of 0.512630 and a $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.1960 (Bouvier et al., 2008).

A stratigraphical model based on the planktonic foraminifera biozones presented by Nishi et al. (2003) and the corresponding numerical ages from Ogg et al. (2008) provide estimates of the age (t) of the samples, though likely rough due to numerous gaps in the sedimentary column from slumps and turbidites. Details of the age model calculations are given in the Supplementary information.

4. Results

4.1. Nd isotopic signature

The majority of fish remains recorded ε_{Nd} values between -3 and 1 , with the exception of three samples that ranged from ~ -5.5 to -5 epsilon units (Table 1). Detrital samples were typically less radiogenic than fish debris values, ranging from ~ -5 to -4 from the Turonian to the Campanian. Fish remains $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values seem to

Table 1

Description, stratigraphic position, age and Nd isotope composition of the fish debris and detrital fraction samples analysed in this study.

Sample	Material	Stratigraphic position (m)	Age (Ma) ^a	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	error ^b	$\varepsilon_{\text{Nd}(0)}$ ^b	2 σ	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd ^c	$\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$	2 σ
2201 b	Fish debris	12	82.82	0.512613	0.000016	−0.33	0.31	0.1519	0.14	0.31
2202 a	Fish debris	112	82.98	0.512619	0.000013	−0.22	0.25	0.1591	0.17	0.25
2203 a	Fish debris	139	83.03	0.512366	0.000013	−5.16	0.26	0.1610	−4.79	0.26
2203 d	Fish debris	185	83.10	0.512339	0.000012	−5.67	0.24	0.1594	−5.29	0.24
2204 a	Fish debris	219	83.16	0.512455	0.000022	−3.41	0.43	0.1615	−3.04	0.43
2204 c (2001)	Fish debris	278	83.25	0.512524	0.000004	−2.07	0.08	0.1693	−1.79	0.08
2204 d (2001)	Fish debris	300	83.29	0.512503	0.000007	−2.49	0.13	0.1569	−2.07	0.13
2207 d	Fish debris	339	83.35	0.512530	0.000022	−1.96	0.43	0.1711	−1.70	0.43
2207 b	Fish debris	350	83.37	0.512527	0.000007	−2.01	0.14	0.1605	−1.63	0.14
2219' a	Fish debris	655	83.86	0.512642	0.000007	0.24	0.13	0.1701	0.52	0.13
2221' c	Fish debris	777	84.06	0.512536	0.000006	−1.83	0.12	0.1767	−1.62	0.12
2224 a	Fish debris	952	84.34	0.512499	0.000009	−2.55	0.18	0.1732	−2.31	0.18
2225' b	Fish debris	992	84.41	0.512516	0.000009	−2.23	0.18	0.1687	−1.94	0.18
2226 c	Fish debris	1081	84.55	0.512496	0.000011	−2.61	0.21	0.1685	−2.32	0.21
2227 a	Fish debris	1202	84.75	0.512528	0.000007	−2.00	0.14	0.1647	−1.66	0.14
2229' a	Fish debris	1385	85.05	0.512483	0.000007	−2.87	0.13	0.1615	−2.50	0.13
2230 a	Fish debris	1467	85.18	0.512479	0.000006	−2.94	0.12	0.1609	−2.56	0.12
2230 b	Fish debris	1520	85.26	0.512476	0.000008	−3.01	0.15	0.1694	−2.72	0.15
1302 f	Fish debris	1557	85.32	0.512521	0.000008	−2.13	0.16	0.1501	−1.63	0.16
1304 a (2001)	Fish debris	1674	85.51	0.512524	0.000011	−2.06	0.22	0.1695	−1.77	0.22
1305' a	Fish debris	1739	85.62	0.512358	0.000008	−5.31	0.17	0.1566	−4.88	0.17
1307 a	Fish debris	1803	85.72	0.512548	0.000011	−1.59	0.21	0.1631	−1.23	0.21
1308 a	Fish debris	1853	85.82	0.512534	0.000013	−1.88	0.26	0.1607	−1.49	0.26
1309 a	Fish debris	1886	86.02	0.512592	0.000016	−0.73	0.31	0.1530	−0.26	0.31
1310' a	Fish debris	1941	86.36	0.512518	0.000008	−2.18	0.15	0.1558	−1.74	0.15
1312 a	Fish debris	1973	86.56	0.512546	0.000009	−1.64	0.17	0.1604	−1.24	0.17
1314 a	Fish debris	2013	86.81	0.512524	0.000008	−2.07	0.15	0.1575	−1.64	0.15
1328 a	Fish debris	2084	87.25	0.512561	0.000013	−1.35	0.26	0.1565	−0.91	0.26
1329 a	Fish debris	2113	87.42	0.512524	0.000011	−2.07	0.21	0.1562	−1.62	0.21
1330 a	Fish debris	2150	87.65	0.512488	0.000008	−2.77	0.15	0.1508	−2.26	0.15
1344 a	Fish debris	2373	89.03	0.512532	0.000008	−1.92	0.16	0.1606	−1.52	0.16
SK021	Fish debris	453	91.64	0.512574	0.000011	−1.10	0.22	0.1499	−0.56	0.22
SK019	Fish debris	475	91.88	0.512546	0.000007	−1.64	0.14	0.1428	−1.01	0.14
SK011	Fish debris	590	93.02	0.512591	0.000010	−0.77	0.20	0.1579	−0.32	0.20
SK005	Fish debris	650	93.12	0.512477	0.000007	−2.99	0.13	0.1635	−2.60	0.13
SK048	Fish debris	734	93.26	0.512477	0.000007	−2.98	0.13	0.1656	−2.62	0.13
M337	Detrital fraction	149	83.04	0.512377	0.000007	−4.93	0.13	0.1169	−4.10	0.13
M325	Detrital fraction	755	84.02	0.512388	0.000009	−4.72	0.17	0.1157	−3.86	0.17
M011	Detrital fraction	2013	86.81	0.512386	0.000007	−4.75	0.14	0.1143	−3.85	0.14
T079	Detrital fraction	593	93.02	0.512413	0.000008	−4.24	0.16	0.1230	−3.38	0.16
T017	Detrital fraction	543	95.55	0.512337	0.000007	−5.71	0.14	0.1185	−4.77	0.14

^a Tie points used to construct the age model are described in the Supplementary information.^b $\varepsilon_{\text{Nd}(0)} = [^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{measured}}/^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$, where $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} = 0.512630$ (Bouvier et al., 2008).^c $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ was calculated as $\text{Sm}/\text{Nd} \times 0.6049$.

increase during the beginning of the Turonian from ~ -3 to ~ 0 ε -units. Fish remains then present slightly less radiogenic values at the end of the Turonian and during the Coniacian, of ~ -1.4 ε -units on average. The Nd isotope values display more variability from the Santonian to the Campanian, with values ranging from ~ -5.5 to 0.5 ε -units. It is worth to note that the minimum of fish remain $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values, recorded in the earliest Campanian, is not defined by a single data but by 3 different data (samples 2203a, 2203d, and 2204a; Table 1).

4.2. REE spectra

REE concentrations of the fish remain and of bulk rock samples were normalised to Post-Archean Australian Shale (PAAS, Taylor and McLennan, 1985) (Table 2). All bulk rock samples show a flat REE pattern. By contrast, all fish remain samples display a moderate enrichment in middle REE (MREE), resulting in MREE-bulge patterns (Fig. 4). REE concentrations are quite low for fish remains, and range from few ppm for the lowest values up to few hundred of ppm. With the exception of one sample, all the patterns are characterised by a slight positive Ce-anomaly.

5. Discussion

5.1. REE patterns

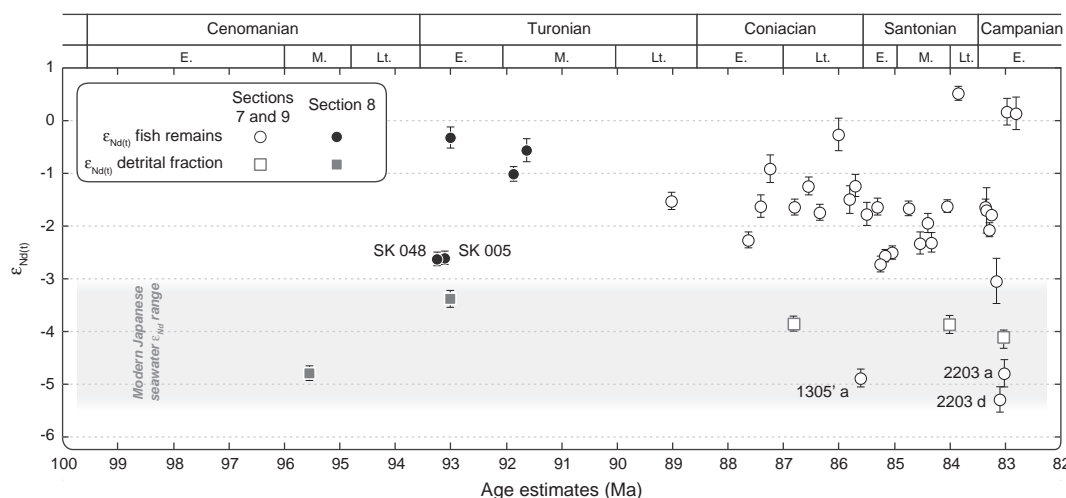
We calculated shale-normalised ratios for an easier comparison to data from literature: HREE/LREE and MREE/MREE*, where HREE represents the sum of the PAAS-normalised concentrations of Tm, Yb, and Lu, LREE the sum of the concentrations of La, Pr, and Nd, MREE the sum of the concentrations of Gd, Tb, and Dy, and MREE* the average of HREE and LREE (Martin et al., 2010, modified from Haley et al., 2004) (Fig. 5 and Table 2). Because Tm was used as a spike for REE concentration for some samples and was not measured in this work, (Tm)/N concentrations were estimated by $(\text{Er} + \text{Yb})/2$. The MREE/MREE* ratio allows quantification of the extent of MREE bulge in REE patterns, and HREE/LREE allows quantification of the HREE enrichment over LREE.

Our fish debris present higher MREE/MREE* for similar HREE/LREE than the fish debris ratios from literature (Fig. 5). The documented REE spectra of fossil fish remains are characterised by a large range of patterns, most often by MREE-bulge profiles but also in some case by HREE-enriched spectra, very similar to modern seawater (Elderfield and Pagett, 1986; Grandjean et al., 1987; Picard et al., 2002; Martin et al., 2010). Although the reason for this variability still remains unclear,

Table 2

Description, age and REE composition of the fish debris and detrital fraction samples analysed in this study.

Sample	Material	Age (Ma) ^a	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	HREE/LREE ^b	MREE/MREE ^b
2201 b	Fish debris	82.82	362.74	717.54	97.05	443.31	111.35	28.63	144.21	19.30	112.35	20.44	51.60	34.73	4.59	1.15	2.18
2202 a	Fish debris	82.98	203.18	564.09	61.89	267.93	70.48	13.39	94.59	12.84	76.46	14.04	36.39	26.46	3.67	1.45	2.11
2203 a	Fish debris	83.03	282.18	968.93	92.13	417.82	111.20	22.25	147.45	18.75	108.08	19.10	47.98	31.82	4.25	1.18	2.36
2203 d	Fish debris	83.10	265.97	786.33	78.17	350.77	92.42	18.80	127.95	16.71	97.84	17.84	46.18	32.71	4.46	1.39	2.20
2204 a	Fish debris	83.16	136.06	479.90	46.07	203.69	54.39	11.65	57.39	9.01	49.10	8.98	21.95	14.53	2.02	1.11	2.17
2204 c (2001)	Fish debris	83.25	217.13	698.35	76.84	348.31	97.50	20.14	126.04	16.90	96.99	17.46	42.95	28.04	3.59	1.26	2.45
2204 d (2001)	Fish debris	83.29	285.14	880.84	88.28	396.18	102.78	21.19	138.64	17.90	105.86	19.20	49.54	34.98	4.65	1.32	2.19
2207 d	Fish debris	83.35	61.22	202.57	24.13	109.06	30.85	6.21	32.80	5.48	30.09	5.33	12.66	8.53	1.14	1.26	2.37
2207 b	Fish debris	83.37	270.32	820.65	82.66	370.29	98.26	18.62	128.21	17.07	103.81	19.40	50.56	35.66	5.04	1.46	2.10
2219' a	Fish debris	83.86	238.91	743.67	97.57	445.27	125.19	27.90	152.14	21.26	117.73	18.97	42.12	23.02	2.82	0.87	2.95
2221' c	Fish debris	84.06	307.52	950.58	136.36	641.65	187.48	44.45	220.91	30.76	155.56	23.20	48.50	26.74	3.54	0.74	3.21
2224 a	Fish debris	84.34	659.21	2180.50	285.10	1314.63	376.38	87.74	449.18	60.71	310.02	45.81	93.63	46.78	5.82	0.62	3.29
2225' b	Fish debris	84.41	225.76	737.39	93.12	418.17	116.61	27.23	138.91	18.31	91.29	13.56	27.64	13.93	1.69	0.57	3.17
2226 c	Fish debris	84.55	123.61	411.84	50.78	231.75	64.56	13.77	77.27	9.28	45.96	6.82	15.17	9.21	1.25	0.67	2.85
2227 a	Fish debris	84.75	647.94	2044.58	275.74	1283.14	349.31	69.81	408.45	47.69	213.04	28.45	55.46	27.01	3.37	0.37	3.22
2229' a	Fish debris	85.05	652.93	2080.86	240.69	1088.92	290.76	57.06	342.25	39.02	199.02	32.44	77.15	49.43	6.72	0.73	2.46
2230 a	Fish debris	85.18	242.65	786.69	99.61	449.72	119.59	21.83	135.05	14.96	67.21	9.71	19.28	10.70	1.35	0.40	2.83
2230 b	Fish debris	85.26	845.14	3182.93	441.71	2114.30	592.03	133.36	679.28	83.99	377.33	48.24	82.75	29.60	3.38	0.28	3.79
1302 f	Fish debris	85.32	84.86	283.19	24.62	110.68	27.46	5.94	38.69	4.57	27.20	5.00	13.14	9.57	1.33	1.28	2.08
1304 a (2001)	Fish debris	85.51	86.23	282.66	26.64	118.82	33.30	7.50	48.35	6.76	42.83	8.50	23.36	18.57	2.62	2.32	1.91
1305' a	Fish debris	85.62	51.86	157.77	14.64	64.94	16.81	4.00	25.04	3.26	20.76	4.20	11.48	9.01	1.33	2.04	1.84
1307 a	Fish debris	85.72	133.67	434.16	41.29	188.45	50.81	11.42	71.70	9.87	61.95	12.13	32.86	25.53	3.63	2.05	1.95
1308 a	Fish debris	85.82	59.02	195.67	18.69	84.10	22.35	5.58	30.82	4.01	24.39	4.52	11.44	8.49	1.14	1.51	2.17
1309 a	Fish debris	86.02	347.14	1145.41	103.56	455.81	115.29	25.51	159.51	19.60	117.98	22.28	58.25	42.96	6.17	1.40	2.03
1310' a	Fish debris	86.36	190.58	614.15	53.94	240.32	61.92	13.64	86.72	10.71	63.54	12.10	31.82	22.65	3.16	1.39	2.08
1312 a	Fish debris	86.56	147.15	452.86	41.39	184.26	48.85	10.52	70.18	9.18	56.43	10.75	28.99	21.55	3.06	1.72	2.02
1314 a	Fish debris	86.81	241.28	748.00	67.94	301.39	78.48	17.07	110.68	13.54	82.26	15.33	41.06	29.82	4.27	1.46	2.05
1328 a	Fish debris	87.25	137.34	426.69	39.66	177.84	46.02	10.79	65.63	8.43	50.62	9.66	25.53	18.54	2.64	1.56	2.07
1329 a	Fish debris	87.42	178.97	570.91	52.19	230.57	59.55	13.27	82.39	10.36	62.78	11.76	31.11	22.20	3.11	1.43	2.07
1330 a	Fish debris	87.65	138.36	446.09	41.49	185.21	46.18	10.64	63.64	7.86	45.67	8.36	21.70	15.36	2.14	1.24	2.13
1344 a	Fish debris	89.03	370.19	1211.17	144.26	651.57	173.03	37.41	216.65	28.75	166.61	30.11	78.48	55.17	7.42	1.35	2.21
SK021	Fish debris	91.64	465.25	1526.29	148.22	659.15	163.36	36.52	224.79	27.98	165.43	31.01	81.22	59.79	8.58	1.38	2.04
SK019	Fish debris	91.88	217.02	599.48	58.14	254.92	60.17	14.03	86.47	10.50	64.54	12.93	35.39	27.58	4.08	1.56	1.79
SK011	Fish debris	93.02	255.66	822.46	93.66	416.08	108.62	26.34	142.16	19.06	115.18	21.91	58.77	44.83	6.51	1.69	1.97
SK005	Fish debris	93.12	103.24	335.25	38.94	173.72	46.95	11.16	60.86	8.69	51.85	9.70	26.30	19.66	2.80	1.79	2.04
SK048	Fish debris	93.26	39.46	115.97	13.80	63.04	17.26	4.32	22.93	3.43	21.29	4.11	10.80	8.47	1.19	2.08	1.99
M337	Bulk rock	83.04	28.57	67.84	7.27	26.98	5.22	1.06	4.53	0.68	4.08	0.82	2.42	2.41	0.35	1.08	1.09
M325	Bulk rock	84.02	30.18	70.11	7.68	28.44	5.44	1.11	4.64	0.68	4.10	0.82	2.40	2.37	0.35	1.02	1.08
M011	Bulk rock	86.81	24.41	57.29	6.01	22.02	4.16	0.85	3.62	0.55	3.38	0.70	2.10	2.13	0.32	1.16	1.02
T079	Bulk rock	93.02	22.81	49.70	5.43	20.36	4.14	0.93	3.80	0.58	3.48	0.71	2.10	2.08	0.31	1.23	1.13
T017	Bulk rock	95.55	24.51	54.39	5.87	21.80	4.27	0.97	3.84	0.58	3.50	0.72	2.13	2.13	0.32	1.17	1.08

^a Details of the age model are given in the Supplementary information.^b Calculations of the HREE/LREE and MREE/MREE* normalised ratios with the Post-Archean Australian Shale (PAAS) normalised concentrations, with HREE = (Tm)N + (Yb)N + (Lu)N, LREE = (La)N + (Pr)N + (Nd)N, MREE = (Gd)N + (Tb)N + (Dy)N, and MREE* = (HREE + LREE)/2. PAAS values after Taylor and McLennan (1985).**Fig. 3.** Plot of $\epsilon_{Nd(t)}$ of fish remains (open and solid black circles) and detrital fraction (open and solid squares) vs. absolute age (Ogg et al., 2008). Details of the age model are given in the Supplementary data. Five samples presenting ϵ_{Nd} values close to the contemporaneous detrital fraction are labelled. Modern ϵ_{Nd} values for the surface waters of the eastern Japanese margin are from Amakawa et al. (2004a, 2004b).

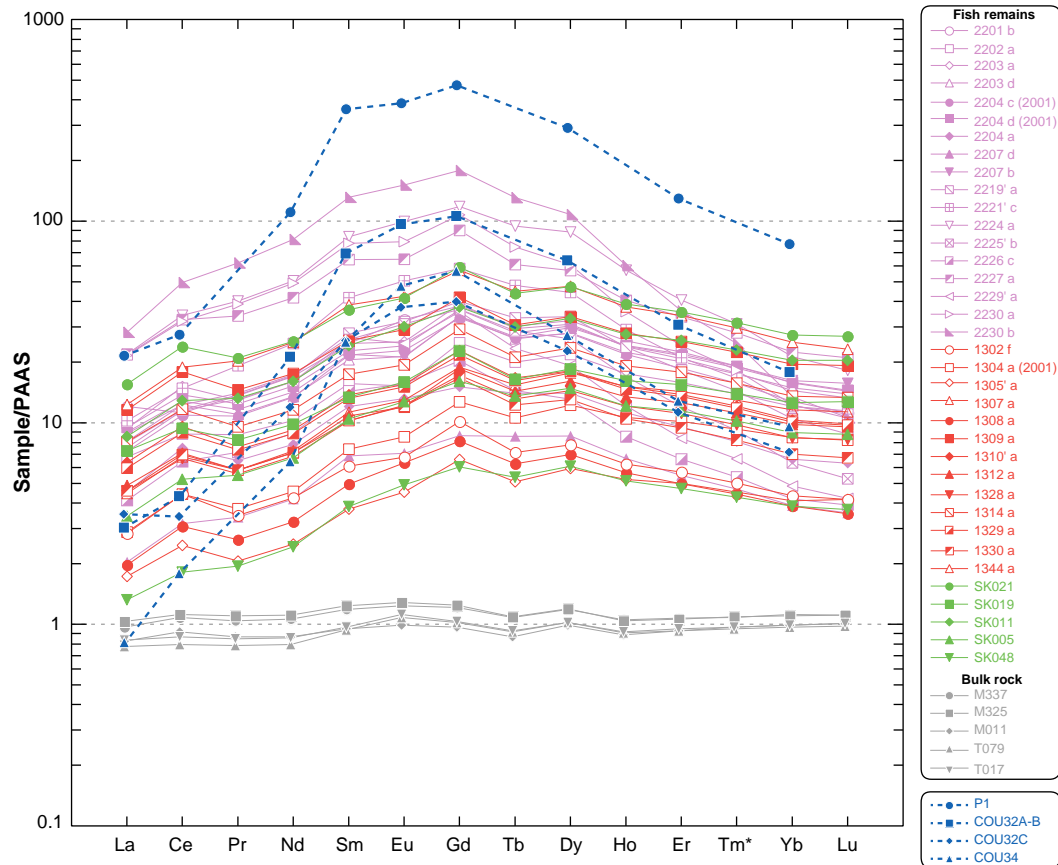


Fig. 4. Rare earth element (REE) patterns for the fossil fish debris and bulk rock samples, normalised to Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Taylor and McLennan, 1985). Triassic fish remains (P1; Grandjean et al., 1987) and Devonian conodonts spectra (COU32A-B, COU32C and COU34; Grandjean-Lécuyer et al., 1993) were multiplied by 10 to allow comparison.

fish remains yielding both types of spectra have been shown to record the Nd isotopic composition of seafloor seawater during the early diagenesis at the water-sediment interface (Grandjean et al., 1987; Martin and Scher, 2004; Martin et al., 2010). By contrast, some REE spectra in fish remains and conodonts, defined as 'bell-shaped' and characterised by an extreme enrichment in MREE (Fig. 4), have been interpreted as representative of extensive or late diagenesis by Reynard et al. (1999). The MREE/MREE* of these fish remains or conodonts, highly variable but systematically above 4 and up to 8.2, are higher than those calculated for our samples (MREE/MREE* between 2 and 3.9) (Figs. 4 and 5), which support the absence of a significant diagenetic alteration of the original signal in our samples.

In addition, there is no correlation between MREE/MREE* or HREE/LREE with the difference of ε_{Nd} between the detrital fraction (average value of 4.1 ε -units on the studied interval and for the two sections) and the fish remains (Fig. 6 and Table 2), supporting the absence of detrital contamination of our samples, either during late diagenesis or during analysis. Indeed, if a detrital contamination of the samples had occurred, we would have expected the samples presenting an ε_{Nd} value closer to that of the detrital fraction to also present a flatter REE spectra, represented by lower MREE/MREE* or HREE/LREE values. On the contrary, the five samples with ε_{Nd} values closer to the detrital fraction (Fig. 3) display MREE/MREE* or HREE/LREE values that lay in the range defined by the other samples (Fig. 6). The two samples at the beginning of the Turonian are instead characterised by MREE/MREE* of ~2 and high HREE/LREE (enrichment in HREE similar to modern seawater) (Fig. 6). One sample dated from the earliest Santonian and two from the Campanian, with the lowest ε_{Nd} values recorded, present similar MREE/MREE* values and low (two samples) or high (one sample) HREE/LREE values, but are even less radiogenic than the average detrital fraction

value of -4 (Figs. 3 and 6). This suggests again that these quite low ε_{Nd} values do not arise from detrital contamination.

As a result, we interpret thereafter the Nd isotope signal of the fish remains analysed in this study as reflecting the Nd isotope composition of local neritic seafloor seawater.

5.2. Significance of the Nd isotopic signal

If the fish debris $\varepsilon_{\text{Nd(t)}}$ analysed in this study indeed reflect the Nd isotopic composition of local neritic seafloor seawater, as interpreted here, this composition can significantly differ from the isotopic signature of nearby seawater in open ocean. High levels of detrital supplies from adjacent continents and turbulences generated by currents are thought to promote boundary exchanges on continental margins, favouring modifications of the Nd isotope composition of local seawater via interactions between sediments and seafloor water (Lacan and Jeandel, 2001; van de Flierdt et al., 2004; Lacan and Jeandel, 2005a; Carter et al., 2012).

Numerous gravity flow deposits, coarse-grained sediment sequences (from sand to pebble), and the occurrence of cross-bedded sandstones (interpreted as submarine channel deposits) attest of the occurrence of high-energy processes in the Yezo Group, but we avoided such disturbed levels in the selection of our samples. In addition, the reconstructed shelf seawater ε_{Nd} values are more radiogenic than the detrital fraction. This suggests that boundary exchanges cannot be the sole process influencing the composition of local seafloor waters. Five samples present lower ε_{Nd} values, close to the Nd isotope signature of the detrital fraction (Fig. 3). Yet these samples do not yield flatter REE patterns (HREE/LREE and MREE/MREE* values close to 1) as would have been expected in the case of a strong imprint of local bottom seawaters by the local sediments

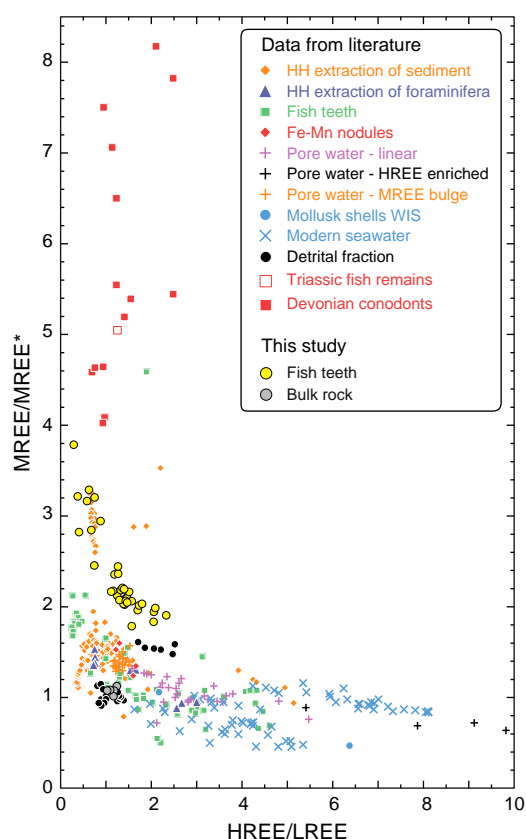


Fig. 5. Comparison of PAAS-normalised HREE/LREE ($(\text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}) / (\text{La} + \text{Pr} + \text{Nd})$) vs MREE/MREE* ($(\text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy}) / \text{average of HREE and LREE}$) of fossil fish debris measured in this study (yellow solid circles) along with that of different archives available in the literature. Data from literature: HH extraction of bulk sediments are from Bayon et al. (2002, 2004), Négrel et al. (2006), Gutjahr et al. (2007, 2010), Martin et al. (2010); HH extraction of foraminifera are from Bayon et al. (2004), Charbonnier et al. (2012); fish teeth are from Grandjean et al. (1987), Picard et al. (2002), Martin et al. (2010), Charbonnier et al. (2012); Fe-Mn nodules are from Axelsson et al. (2002), Gutjahr et al. (2010); pore water are from Elderfield and Sholkovitz (1987), Haley et al. (2004); mollusks shells are from Whittaker and Kyser (1993); modern seawater are from De Baar et al. (1985), Piepgras and Jacobsen (1992), Arraes-Mescoff et al. (2001), Lacan and Jeandel (2005a), Zhang et al. (2008); and detrital fraction are from Elderfield and Sholkovitz (1987), Bayon et al. (2002), Gutjahr et al. (2007), Charbonnier et al. (2012). Triassic fish remains and Devonian conodonts data are from Grandjean et al. (1987) and Grandjean-Lécuyer et al. (1993).

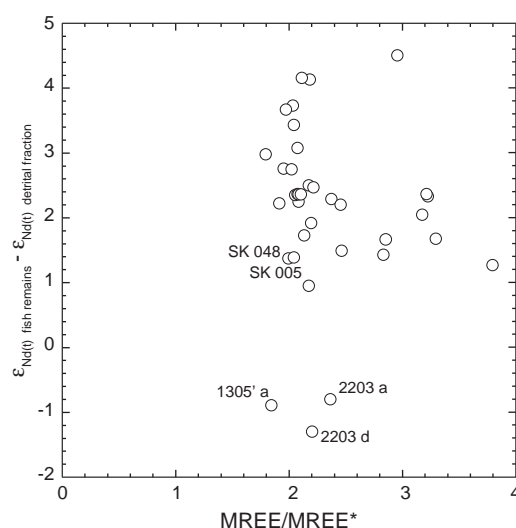
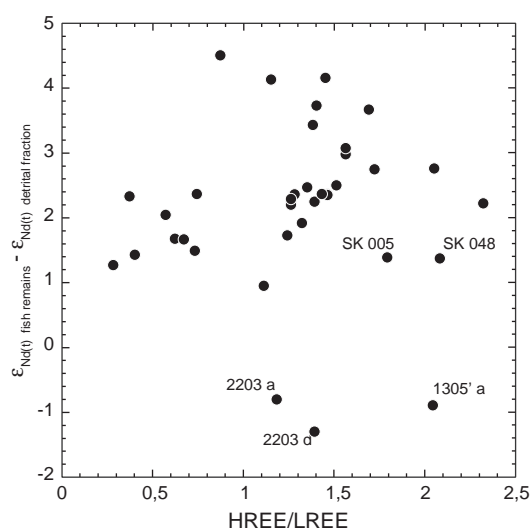


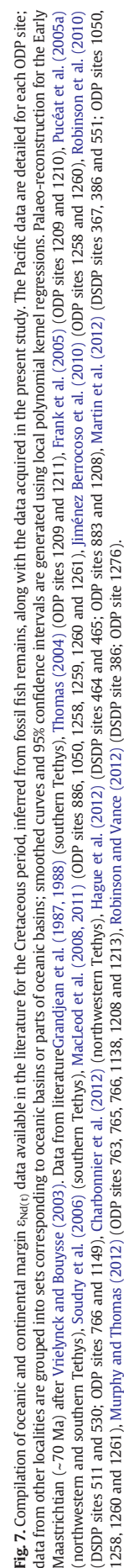
Fig. 6. Comparison of the difference of ϵ_{Nd} between the detrital fraction and the fish remains with (A) PAAS-normalised MREE/MREE*, and (B) PAAS-normalised HREE/LREE. The average of the five ϵ_{Nd} values of detrital fraction was used for the calculation of the difference between fish remain and the detrital fraction ϵ_{Nd} . Five samples presenting ϵ_{Nd} values close to the contemporaneous detrital fraction (Fig. 2) are labelled.

(Figs. 5 and 6). Moreover, three samples are even more unradiogenic than contemporaneous detrital fraction values, which appear incompatible with a lowering of seawater ϵ_{Nd} values by local boundary exchanges. In addition, our results show a clear segregation between most fish remain ϵ_{Nd} , with highly variable and more radiogenic values above -3 , and the lower, more constant ϵ_{Nd} values of the detrital fraction below -3 ϵ -units. As a result, if local boundary exchanges may have lowered the Nd isotope composition of the local bottom waters, it seems unlikely that it is the sole process influencing the shelf seawater ϵ_{Nd} in the Hokkaidō area and that the recorded variations in the Nd isotope composition of this local seawater derive from variations in the composition of the material eroded nearby.

The more radiogenic composition of the seafloor seawater compared to that of the local sediments thus argue for the existence of surface currents conveying a water mass more radiogenic than the local detrital inputs in the studied area. At present, the Japanese margin is located on the convergence of the northward flowing Kuroshio current influenced by unradiogenic waters from the eastern China Sea (ϵ_{Nd} values of surface waters ~ -5.5 to -3 ϵ -units; Amakawa et al., 2004a, 2004b) and of the southward, more radiogenic Oyashio current. The modern Hokkaidō area in particular is influenced by the Oyashio current carrying a radiogenic signature (radiogenic values of -4 to -2 for the surface waters around the Okhotsk Sea), derived from Nd inputs from volcanic archipelagos of the Northern Pacific (Amakawa et al., 2009). During the Late Cretaceous, an equivalent of the Oyashio current may have similarly conveyed more radiogenic waters from the North Pacific into the studied area. In this case, the negative shift in the seafloor water ϵ_{Nd} values recorded in the earliest Campanian, defined by three points, may reflect a shift in surface oceanic currents, with the studied region temporarily influenced by a current from the south, equivalent to the modern Kuroshio, conveying more unradiogenic surface waters.

5.3. Insights on the Cretaceous oceanic circulation

This study presents the first seawater ϵ_{Nd} values for the northwestern Pacific margin for the Late Cretaceous. These surface waters are even more radiogenic than modern seawater on the Japanese margin (~ -4 ϵ -units) (Amakawa et al., 2004b). By comparison with a compilation of ϵ_{Nd} data available for the Cretaceous, they represent one of the most radiogenic sets of data recorded yet for this period (Fig. 7). Importantly, the more radiogenic ϵ_{Nd} values of the seafloor waters compared to the values of the local sediments likely reflect the radiogenic



composition of waters further north. Our data therefore support the North Pacific as a source of highly radiogenic surface waters. As the role of radiogenic Nd inputs from arcs has been repeatedly put forward for the North Pacific (Amakawa et al., 2004a, 2004b; van de Flierdt et al., 2004; Siddall et al., 2008; Horikawa et al., 2011), such a radiogenic signal would be coherent with the existence of a subduction zone and of oceanic arcs during the Late Cretaceous in the northern and northwestern Pacific (e.g. Li and Powell, 2001; Li et al., 2012). Volcanogenic inputs are further supported by the presence of felsic clasts observed in the studied sections (Takashima et al., 2002, 2004).

The northern and northwestern Pacific area has been proposed as a source of deep waters during the Late Cretaceous (Poulsen et al., 2001; Otto-Bliesner et al., 2002; Pucéat et al., 2005b; Hague et al., 2012). The potential area for modelled sinking waters is mainly located at high latitudes, northward of 60°N, but extends southward on the northwestern Pacific coast down to the studied area at about 40–45°N of latitude (Poulsen et al., 2001; Otto-Bliesner et al., 2002). As a result, our data provide the Nd isotope signature of waters that could have contributed to the isotopic signal of North Pacific deep-waters if they sank near this area or further north. Quite radiogenic seawater Nd isotope values have been reported for the deep tropical Pacific during the latest Cretaceous and early Cenozoic, interpreted as reflecting the existence of a radiogenic source of deep waters, possibly located in the North Pacific (Thomas et al., 2008; Hague et al., 2012; Murphy and Thomas, 2012). Although our data are not contemporaneous to the data from the deep Pacific, they are consistent with the northern and northwestern Pacific as a source of radiogenic waters to the deep ocean.

6. Conclusions

This work presents the first $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ signal for Late Cretaceous neritic seafloor seawaters in the northwestern Pacific, that provides one of the most radiogenic set of values measured for the Cretaceous ocean yet. The fish remains analysed in this work yield ε_{Nd} values ranging between ~ -5.5 and ~ -0.5 ε -units for the Hokkaidō area, although most of the values falls between ~ -1 and ~ -3 . These values are generally higher than that of the local detrital fraction, which remains quite constant from the Turonian to the Campanian (~ -4 ε -units). The more radiogenic composition of the seafloor waters compared to that of the local sediments argues for the existence of surface currents carrying radiogenic waters into the studied region. These radiogenic waters could have been conveyed from further north by a surface current comparable to the modern Oyashio current. The negative excursions recorded in the signal, down to ε_{Nd} values of ~ -5.5 , lower than those of the detrital fraction, could then reflect a shift in the surface currents bathing the studied area, with a temporary northward current similar to the modern Kuroshio conveying more unradiogenic waters on the northern Japanese margin.

Our data argues for a highly radiogenic composition of the seawater in the northern Pacific, and thus support the North Pacific as a potential source of radiogenic waters into the deeper parts of this basin. This work represents a first step toward a better characterisation of the Nd isotope composition of the numerous end-members of potential sites of deep or intermediate water production during the Late Cretaceous.

Acknowledgements

We are grateful to Claire Bassoulet, Emmanuel Ponzevera and Yoan Germain for their help with the REE concentration and Nd isotopic analyses on the Element2 and the Neptune in Brest. This study was supported by a funding from the INSU program SYSTER, the ANR project Anox-Sea and JSPS KAKENHI Grant Number 24654169.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.008>. These data include Google map of the most important areas described in this article.

References

- Amakawa, H., Nozaki, Y., Alibo, D.S., Zhang, J., Fukugawa, K., Nagai, H., 2004a. Neodymium isotopic variations in Northwest Pacific water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 715–727.
- Amakawa, H., Alibo, D.S., Nozaki, Y., 2004b. Nd abundance and isotopic composition distributions of surface seawaters of the Northwest Pacific Ocean and its adjacent seas. *Geochim. J.* 38, 493–504.
- Amakawa, H., Sasaki, K., Ebihara, M., 2009. Nd isotopic composition in the central North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4705–4719.
- Arraes-Mescoff, R., Roy-Barman, M., Coppola, L., Souhaut, M., Tachikawa, K., Jeandel, C., Sempéré, R., Yoro, C., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE, and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Mar. Chem.* 73, 1–19.
- Arsouzé, T., Dutay, J.-C., Lacan, F., Jeandel, C., 2009. Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical – biogeochemical model. *Biogeosciences* 6, 2829–2846.
- Axelsson, M.D., Rodushkin, I., Ingri, J., Ohlander, B., 2002. Multielemental analysis of Mn–Fe nodules by ICP-MS: optimisation of analytical method. *Analyst* 127, 76–82.
- Barrat, J.A., Keller, F., Amossé, J., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., Hirata, T., 1996. Determination of rare earth element in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostand. Newslett.* 20, 133–139.
- Barrera, E., Savin, S.M., Thomas, E., Jones, C.E., 1997. Evidence for thermohaline-circulation reversals controlled by sea-level change in the latest Cretaceous. *Geology* 25 (8), 715–718.
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Miltont, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chem. Geol.* 187, 179–199.
- Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R.W., Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. *Earth Planet. Sci. Lett.* 224, 477–495.
- Bayon, G., Barrat, J.-A., Etoubleau, J., Benoit, M., Révillon, S., Bollinger, C., 2009. Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. *Geostand. Geoanal. Res.* 33, 51–62.
- Bayon, G., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., Toucanne, S., Bermell, S., 2012. Intensifying weathering and land-use in Iron Age Central Africa. *Science* 335, 1219–1222.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 273, 48–57.
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1982. Tracers in the Sea. Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades, N.Y.
- Carter, P., Vance, D., Hillenbrand, C.D., Smith, J.A., Shoosmith, D.R., 2012. The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 79, 41–59.
- Charbonnier, G., Pucéat, E., Bayon, G., Desmares, D., Dera, G., Durlet, C., Deconinck, J.-F., Amédéo, F., Gourlan, A.T., Pellenard, P., Bomou, B., 2012. Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on continental margin: testing the potential of Fe–Mg oxyhydroxide coatings on foraminifera tests. *Geochim. Cosmochim. Acta* 99, 39–56.
- De Baar, H.J., Bacon, M.P., Brewer, P.G., Bruland, K.W., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1943–1959.
- Elderfield, H., Pagett, R., 1986. REE in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment. *Sci. Total. Environ.* 49, 175–197 (Spec. Issue in Honour of J.P. Riley).
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 82, 280–288.
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. *Rev. Geophys.* 40 (1), 1–38.
- Frank, T.D., Thomas, D.J., Leckie, R.M., Arthur, M.A., Bown, P.R., Jones, K., Lees, J.A., 2005. The Maastrichtian record from Shatsky Rise (northwest Pacific): A tropical perspective on global ecological and oceanographic changes. *Paleoceanography* 20. <http://dx.doi.org/10.1029/2004PA001052>.
- Friedrich, O., Erbacher, J., Moriya, K., Wilson, P.A., Kuhnert, H., 2008. Warm saline intermediate waters in the Cretaceous tropical Atlantic Ocean. *Nat. Geosci.* 1, 453–457.
- Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J., 2012. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans – A 55 m.y. record of Earth's temperature and carbon cycle. *Geology* 40 (2), 107–110.
- Goldstein, S.L., Hemming, S.H., 2003. Long lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice sheet dynamics. In: Elderfield, H. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, New York, pp. 453–489.
- Goldstein, S.L., O'Nions, R.K., 1981. Nd and Sr isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature* 292 (5821), 324–327.
- Grandjean, P., Cappelletta, H., Michard, A., Albarède, F., 1987. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84, 181–196.
- Grandjean, P., Cappelletta, H., Albarède, F., 1988. The REE and ε_{Nd} of 40–70 Ma old fish debris from the west-African platform. *Geophys. Res. Lett.* 15, 389–392.
- Grandjean-Lécuyer, P., Feist, R., Albarède, F., 1993. Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2507–2514.

- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C.H., Klemm, V., Van de Fliedert, T., Halliday, A.N., 2007. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe–Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. *Chem. Geol.* 242, 351–370.
- Gutjahr, M., Hoogakker, B.A.A., Frank, M., McCave, I.N., 2010. Changes in north Atlantic deep water strength and bottom water masses during marine isotope stage 3 (45–35 ka BP). *Quat. Sci. Rev.* 29, 2451–2461.
- Hague, A.M., Thomas, D.J., Huber, M., Korty, R., Woodard, S.C., Jones, L.B., 2012. Convection of North Pacific deep water during Early Cenozoic. *Geology* 40 (6), 527–530.
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1265–1279.
- Horikawa, K., Martin, E.E., Asahara, Y., Sagawa, T., 2011. Limits on conservative behavior of Nd isotopes in seawater assessed from analysis of fish teeth from Pacific core tops. *Earth Planet. Sci. Lett.* 310, 119–130.
- Huber, B.T., Hodell, D.A., Hamilton, C.P., 1995. Middle-Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. *Geol. Soc. Am. Bull.* 107, 1164–1191.
- Ingle Jr., C.J., 1992. Subsidence of the Japan Sea: stratigraphic evidence from ODP sites and onshore sections. *Proc. ODP. Sci. Results*, 127/128, Pt. 2. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 1197–1218.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchéné, P., Dutay, J.-C., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chem. Geol.* 239, 156–164.
- Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 11. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GC002788>.
- Jiménez Berrocoso, Á., MacLeod, K.G., Martin, E.E., Bourbon, E., Isaza Londoño, C., Basak, C., 2010. Nutrient trap for the Late Cretaceous organic-rich black shales in the tropical north Atlantic. *Geology* 38 (12), 1111–1114.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2001. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth Planet. Sci. Lett.* 186, 497–512.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005a. Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 6 (12), Q12008. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GC000956>.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005b. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent – ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett.* 232 (3–4), 245–257.
- Li, Z.X., Powell, C. McA., 2001. An outline of the palaeogeographic evolution of the Australasian region since the beginning of the Neoproterozoic. *Earth Sci. Rev.* 53, 273–277.
- Li, Z.X., Li, X.H., Chung, S.L., Lo, C.H., Xu, X., Li, W.X., 2012. Magmatic switch-on and switch-off along the South China continental margin since the Permian: Transition from an Andean-type to a Western Pacific-type plate boundary. *Tectonophysics* 532–535, 271–290.
- Lugmair, G.W., Marti, K., 1977. Sm–Nd–Pu timepieces in the Angra dos Reis meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 35, 273–284.
- MacLeod, K.G., Martin, E.E., Blair, S.W., 2008. Nd isotopic excursion across Cretaceous Ocean Anoxic Event 2 (Cenomanian–Turonian) in the tropical North Atlantic. *Geology* 36 (10), 811–814.
- MacLeod, K.G., Isaza Londoño, C., Martin, E.E., Jiménez Berrocoso, Á., Basak, C., 2011. Changes in North Atlantic circulation at the end of the Cretaceous greenhouse. *Nat. Geosci.* 4, 779–782.
- Martin, E.E., Scher, H.D., 2004. Preservation of seawater Sr and Nd isotopes in fossil fish teeth: bad news and good news. *Earth Planet. Sci. Lett.* 220, 25–39.
- Martin, E.E., Blair, S.W., Kamenov, G.D., Scher, H.D., Bourbon, E., Bask, C., Newkirk, D.N., 2010. Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chem. Geol.* 269, 414–431.
- Martin, E.E., MacLeod, K.G., Jiménez Berrocoso, Á., Bourbon, E., 2012. Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 327–328, 111–120.
- Murphy, D.P., Thomas, D.J., 2012. Cretaceous deep-water formation in the Indian sector of the Southern Ocean. *Paleoceanography* 27. <http://dx.doi.org/10.1029/2011PA002198>.
- Négre, P., Casanova, J., Brulhet, J., 2006. REE and Nd isotope stratigraphy of a Late Jurassic carbonate platform, eastern Paris Basin, France. *J. Sediment. Res.* 76, 605–617.
- Nishi, H., Takashima, R., Hatsugai, T., Saito, T., Moriya, K., Ennyue, A., Sakai, T., 2003. Planktonic foraminiferal zonation in the Cretaceous Yezo Group, Central Hokkaido, Japan. *J. Asian Earth Sci.* 21, 867–886.
- Ogg, J.G., Ogg, G., Gradstein, F.M., 2008. *A Concise Geologic Time Scale 2008*. Cambridge University Press, Cambridge (184 pp.).
- Otto-Bliesner, B.L., Brady, E.C., Shields, C., 2002. Late Cretaceous ocean: Coupled simulations with the National Center for Atmospheric Research Climate System Model. *J. Geophys. Res.* 107 (D2). <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD000821>.
- Picard, S., Lécuyer, C., Barrat, J.A., Garcia, J.P., Dromart, G., Sheppard, S.M.F., 2002. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chem. Geol.* 186, 1–16.
- Piegras, D.J., Jacobsen, S.B., 1988. The isotopic composition of neodymium in the North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1373–1381.
- Piegras, D.J., Jacobsen, S.B., 1992. The behavior of rare-earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1851–1862.
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., 1982. Isotopic composition of neodymium in waters from the Drake Passage. *Science* 217, 207–217.
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., 1987. Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1257–1271.
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., Dasch, E.G., 1979. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth Planet. Sci. Lett.* 45, 223–236.
- Pin, C., Zalduegui, J.F.S., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta* 339, 79–89.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., Zylberberg, D.R., 2008. Oscillating glacial northern and southern deep water formation from combined neodymium and carbon isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 272 (1–2), 394–405.
- Poulsen, C.J., Barron, E.J., Arthur, M.A., Peterson, W.H., 2001. Response of the mid-Cretaceous global oceanic circulation to tectonic and CO₂ forcings. *Paleoceanography* 16, 576–592.
- Pucéat, E., 2008. A new breath of life for anoxia. *Geology* 36 (10), 831–832. <http://dx.doi.org/10.1130/focus102008.1>.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18 (2). <http://dx.doi.org/10.1029/2002PA000823>.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Reisberg, L., 2005a. Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 705–720.
- Pucéat, E., Donnadiou, Y., Ramstein, G., Fluteau, F., Guillocheau, F., 2005b. Numerical evidence for thermohaline circulation reversals during the Maastrichtian. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 6 (11). <http://dx.doi.org/10.1029/2005GC000998>.
- Reynard, B., Lécuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chem. Geol.* 155, 233–241.
- Robinson, S.A., Vance, D., 2012. Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous. *Paleoceanography* 27, PA1102. <http://dx.doi.org/10.1029/2011PA002240>.
- Robinson, A., Murphy, D.P., Vance, D., Thomas, D.J., 2010. Formation of 'Southern Component Water' in the Late Cretaceous: evidence from Nd-isotopes. *Geol. Soc. Am.* 38 (10), 871–874.
- Shaw, H.F., Wasserburg, G.J., 1985. Sm, Nd in marine carbonates and phosphates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 503–518.
- Shimizu, H., Tachikawa, K., Masuda, A., Nozaki, Y., 1994. Cerium and neodymium isotope ratios and REE patterns in seawater from the North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1), 323–333.
- Siddall, M., Khattiwala, S., van de Fliedert, T., Jones, K., Goldstein, S.L., Hemming, S., Anderson, R., 2008. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 274, 448–461.
- Soudry, D., Nathan, Y., Glenn, C.R., 2005. Phosphorus accumulation rates in the Upper Cretaceous-Eocene of the southern Tethys margin – a case study of temporal fluctuations in phosphogenesis and rates of phosphate fluxes. Final scientific report. Submitted to the US–Israel Binational Science Foundation. Geological Survey Israel, Report GSI/01/2005.
- Soudry, D., Glenn, C.R., Nathan, Y., Segal, I., Vonderhaar, D., 2006. Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian–African shield during the Cretaceous–Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation. *Earth Sci. Rev.* 78, 27–57.
- Staudigel, H., Doyle, P., Zindler, A., 1985. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 76, 45–46.
- Steuber, T., Rauch, M., Masse, J.P., Graaf, J., Malkoč, M., 2005. Low latitude seasonality of Cretaceous temperatures in warm and cold episodes. *Nature* 437, 1341–1344.
- Tachikawa, K., Athias, V., Jeandel, C., 2003. Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *J. Geophys. Res.* 108 (C8). <http://dx.doi.org/10.1029/1999JC000285>.
- Takashima, R., Nishi, H., Yoshida, T., 2002. Geology, petrology and tectonic setting of the Late Jurassic ophiolite in Hokkaido, Japan. *J. Asian Earth Sci.* 21, 197–215.
- Takashima, R., Kawabe, F., Nishi, H., Moriya, K., Wani, R., Ando, H., 2004. Geology and stratigraphy of forearc basin sediments in Hokkaido, Japan: Cretaceous environmental events on the north-west Pacific margin. *Cretac. Res.* 25, 365–390.
- Tamaki, K., Suyehiro, K., Allan, J., Ingle Jr., J.C., Pisciotto, K.A., 1992. Tectonic synthesis and implications of Japan Sea ODP drilling. *Proc. ODP. Sci. Results*, 127/128, Pt. 2. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 1333–1348.
- Tanaka, T., et al., 2000. JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* 168, 279–281. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00198-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00198-4).
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford (312 pp.).
- Thomas, D.J., 2004. Evidence for Production of North Pacific Deep Waters During the early Cenozoic Greenhouse. *Nature* 430, 65–68.
- Thomas, D.J., Lyle, M., Moore Jr., T.C., Rea, D.K., 2008. Paleogene deepwater mass composition of the tropical Pacific and implications for thermohaline circulation in a greenhouse world. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 9, Q02002. <http://dx.doi.org/10.1029/2007GC001748>.
- Van de Fliedert, T., Frank, M., Lee, D.-C., Halliday, A.N., Reynolds, B.C., Hein, J.R., 2004. New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (19), 3827–3843.
- Vrielynck, B., Bouysse, P., 2003. Le visage changeant de la Terre. UNESCO, Abbeville, France.
- Whittaker, S.G., Kyser, T.K., 1993. Variations in the neodymium and strontium isotopic composition and REE content molluscan shells from the Cretaceous Western Interior seaway. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4003–4014.
- Wright, J., Seymour, R.S., Shaw, H.F., 1984. REE and Nd isotopes in conodont apatites: Variation with geological age and depositional environment. In: Clark, D.L. (Ed.), *Conodont Biofacies and Provincialism*. GSA Special Papers, 196, pp. 325–340.
- Zhang, Y., Lacan, F., Jeandel, C., 2008. Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 638–652.

Supplementary information for ‘Evolution of the neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin: new constraints on possible end-members for the composition of deep-water masses in the Late Cretaceous ocean’

By Moiroud M., Pucéat E., Donnadiou Y., Bayon G., Moriya K., Deconinck J.-F. and Boyet M.

1) Precisions on the age model

The age model was constructed for each section using published biostratigraphic datums from Nishi et al. (2003), and linearly interpolating between the closest occurring datums (Fig. DR1). The model is calibrated to the timescale of Ogg et al. (2008)¹. Below we detail the foraminiferal species and corresponding ages in the Table DR1. Correlation between the sections on the Figure 2 are based on the foraminiferal biozones and lithostratigraphy.

On the Section 8, the boundaries of the planktonic foraminiferal biozones are related to Tethyan biozones, and can be used to provide numerical ages. Conversely, the Section 7 mainly contains North Pacific domestic biozones. However the last appearance of *D. concavata* and the last appearance of *W. aprica* provide additional tie-points.

Planktonic foraminiferal biozone	Section	Depth (m)	Numerical age (Ma)
LAD <i>Dicarinella concavata</i>	7	450.0	83.53
LAD <i>M. sinuosa</i> /FAD <i>C. fornicata</i>	7	1850.0	85.80
LAD <i>Whiteinella aprica</i>	7	2300.0	88.58
LAD <i>Whiteinella aprica</i>	8 (upper part)	175.0	88.58
FAD <i>M. pseudolinneiana</i>	8 (upper part)	575.0	92.99
FAD <i>H. helvetica</i>	8 (upper part)	825.0	93.41
LAD <i>R. cushmani</i> /FAD <i>W. archaeocretacea</i> (Fault)	8 (upper part)	1225.0	94.00
LAD <i>R. cushmani</i> /FAD <i>W. archaeocretacea</i>	8 (lower part)	0.0	94.00
LAD <i>R. globotruncanoides</i> /FAD <i>R. cushmani</i>	8 (lower part)	350.0	95.00

Table DR1. List of the biozones used for depth-age calibration of the age model. Foraminiferal biozones are provided by Nishi et al. (2003). Numerical ages are according to Ogg et al. (2008).

¹ **Note :** depuis la publication de l'article, les âges ont été recalibrés selon la GTS2012 (Gradstein et al., 2012) pour figurer dans les données définitives de la thèse. Se reporter à l'Annexe 2 pour les nouveaux âges absolus et les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$, et à l'Annexe 7 pour le nouveau modèle d'âge.

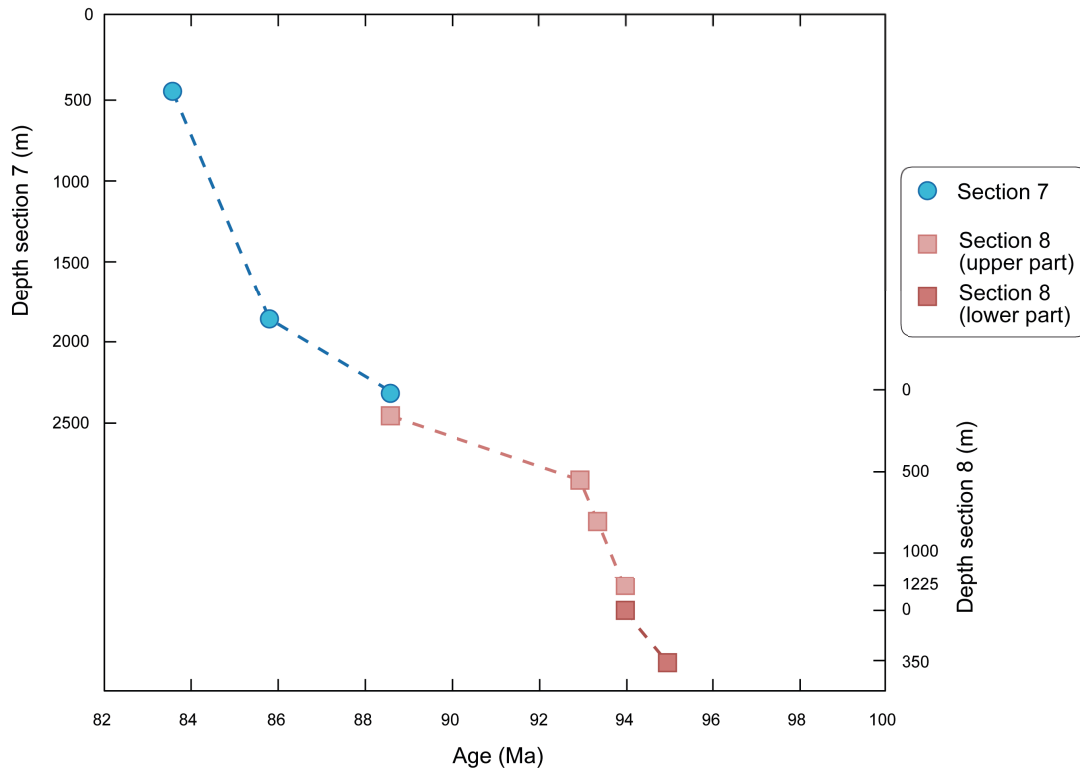


Figure DR1. Age model for the sections 7 and 8, with points indicating the data used for depth-age calibration.

2) Mineralogical analyses

The mineralogical composition of the 5 bulk rock samples analysed for their Nd isotope composition (sections 8 and 9) was characterised by X-ray powder diffraction (XRD) on crushed and finely powdered samples using a mortar and pestel.

In addition, the clay mineralogy of 12 other rock specimens evenly sampled along the sections 7 and 9 (Fig. DR2) were identified by XRD on oriented mounts of non-calcareous clay-sized particles (<2 μm). Following the analytical procedure of Moore and Reynolds (1997), each specimen was crushed and then finely powdered using a mortar and pestel, then decarbonated using 0.2 N HCl. The deflocculation of clays was completed by repeated washing with distilled water. Particles finer than 2 μm were concentrated by centrifugation.

Diffractionograms were obtained using a Bruker D4 Endeavor diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiations, LynxEye detector and Ni filter, under 40 kV voltage and 25 mA intensity. Three XRD runs were performed for the clay oriented mounts: the first after air-drying, the second after ethylene-glycol solvation, and the third after heating at 490 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h. The goniometer scanned from 2.5° to 28.5° for XRD run of oriented mounts, and from 2.3° to 65° for the XRD run of powders. The different minerals were identified by the position of their main diffraction peaks on the three XRD runs (Moore and Reynolds, 1997).

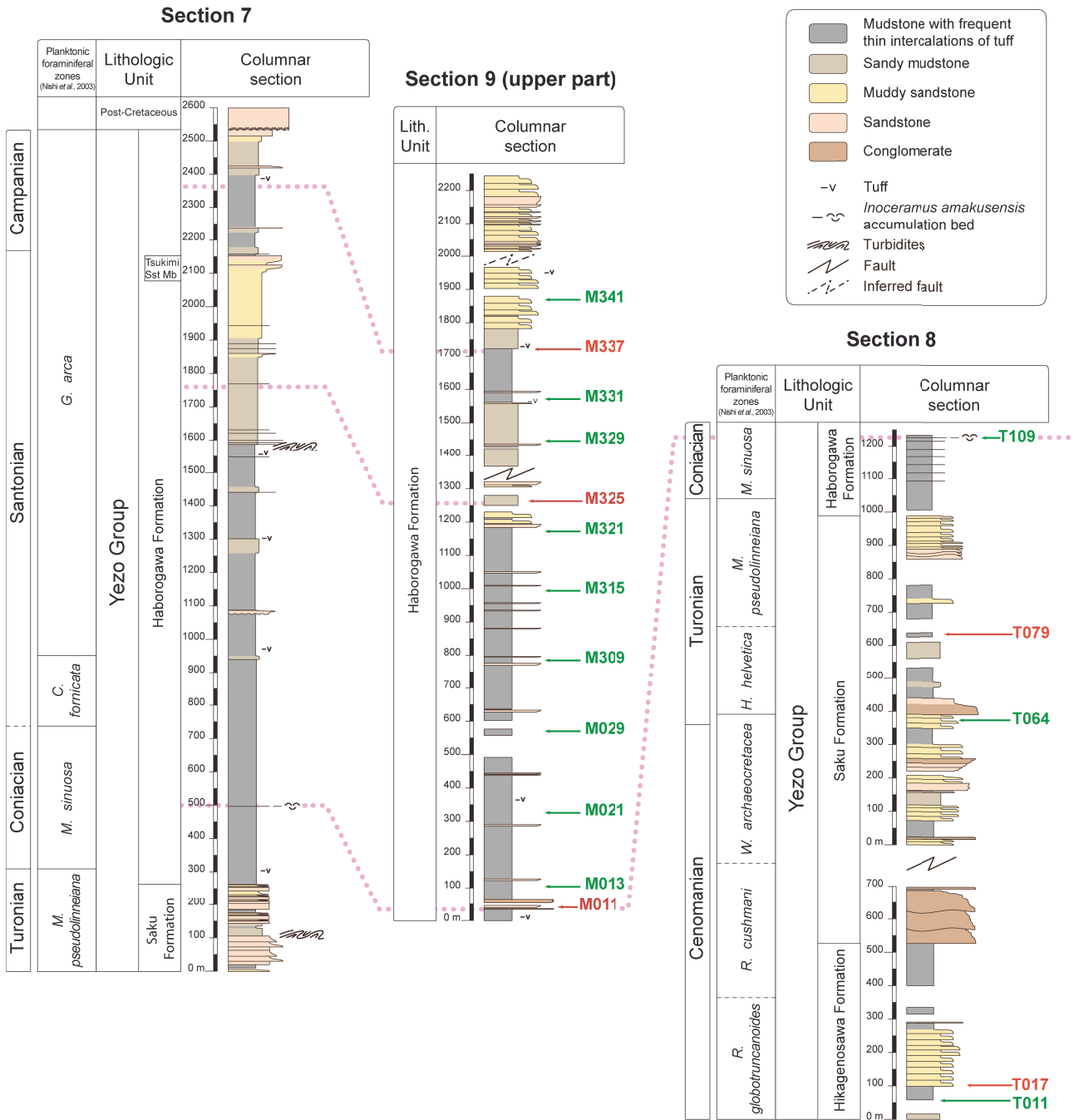


Figure DR2. Lithology and biostratigraphy of the sections, with the position of the samples analysed for their bulk mineralogy (in red) and their clay assemblages (in green).

For all samples, the bulk mineralogy is characterised by the dominance of quartz, with smaller amount of clay minerals, micas and feldspars (plagioclases) (Fig. DR3). More specifically, random I/S mixed-layers (R0) represent the main part of the clay mineral assemblages, with smaller amount of illite and kaolinite (Fig. DR4). This mineralogy is very similar for all the samples collected along the sections.

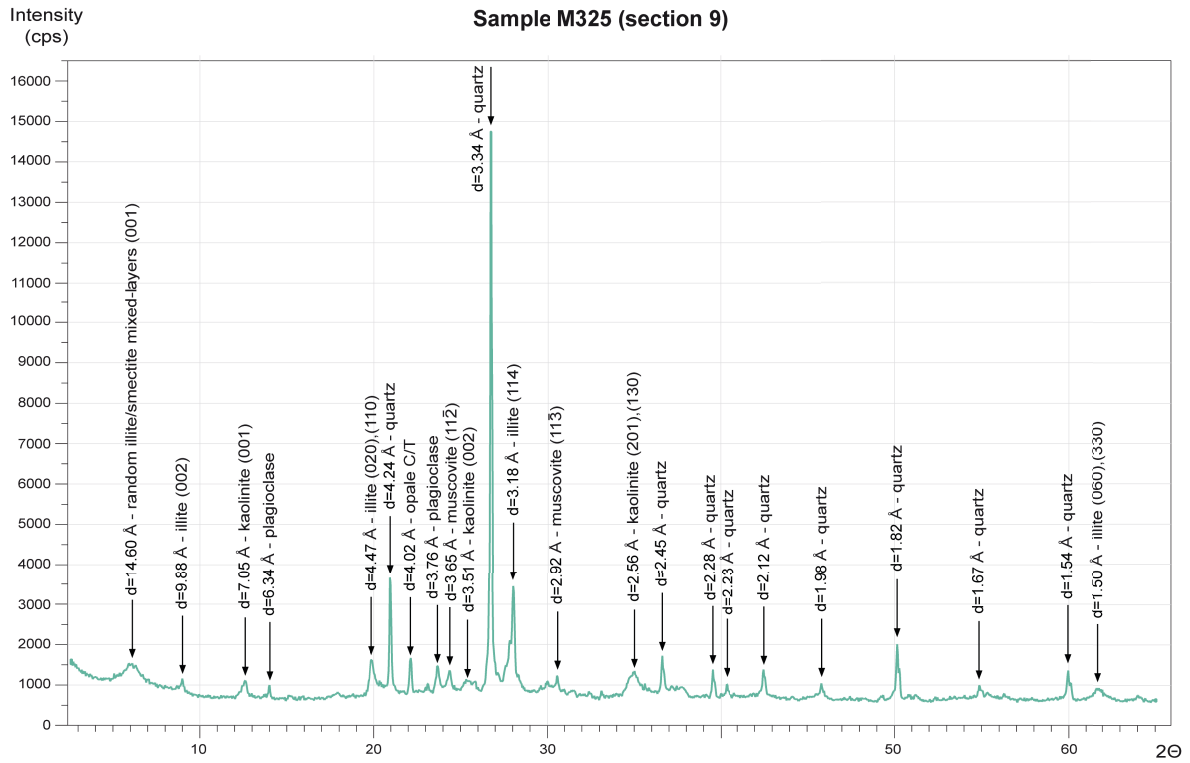


Figure DR3. Diffractogram of powdered run for the sample M325, with position of the diffraction peaks of the main minerals.

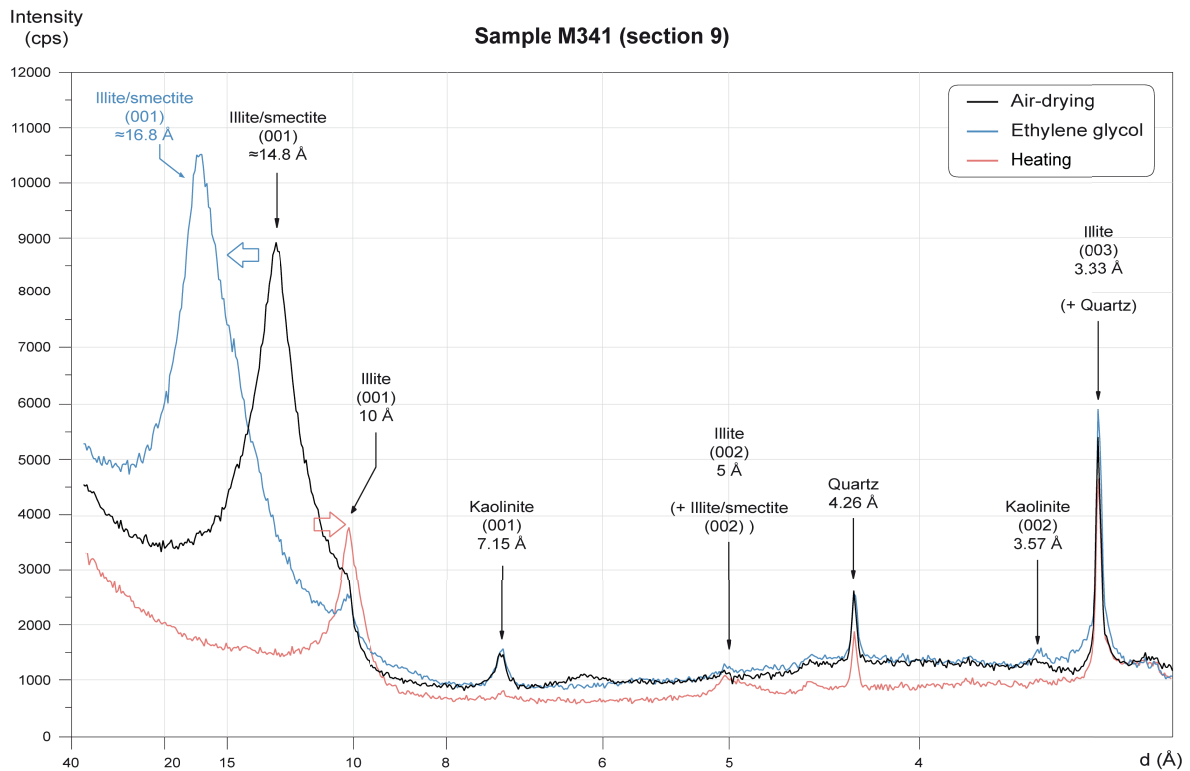


Figure DR4. Position of the main clay minerals on the diffractograms of air-dried, glycolated and heated runs for the sample M341.

References

- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edition. Oxford University Press, Inc., New York, NY . 400 pp.
- Nishi, H., Takashima, R., Hatsugai, T., Saito, T., Moriya, K., Ennyue, A., Sakai, T., 2003. Planktonic foraminiferal zonation in the Cretaceous Yezo Group. Central Hokkaido. Japan. Journal of Asian Earth Sciences 21, 867–886.
- Ogg, J.G., Ogg, G., Gradstein, F.M., 2008. A Concise Geologic Time Scale 2008. Cambridge University Press, Cambridge (184 pp.).

2. Synthèses des hypothèses de circulation dans le Pacifique et des résultats pour le Japon

2.1. La circulation océanique dans le Pacifique durant le Crétacé supérieur dans la littérature

Durant le Crétacé, l'océan Pacifique s'étendait déjà sur une très grande partie du globe, et de larges incertitudes demeurent quant à la circulation océanique de ce bassin. Actuellement, les eaux profondes de ce bassin proviennent des hautes latitudes du secteur du Pacifique sud dans l'océan Austral, et sont alimentées par la remontée vers le nord de la « *Lower Circumpolar Deep Water* » (LCDW) (Horikawa et al., 2011) (Fig. 3.1). Les précédentes études isotopiques du carbone, de l'oxygène et du néodyme, ainsi que des modélisations numériques, ont quant à elles postulé l'existence de zones de plongement dans les hautes latitudes nord et/ou sud durant le Crétacé supérieur (Brady et al., 1998 ; DeConto et al., 2000 ; Thomas, 2004 ; Pucéat et al., 2005a ; Poulsen et al., 2001 ; Otto-Bliesner et al., 2002 ; Frank et al., 2005 ; Hague et al., 2012 ; Monteiro et al., 2012). En étudiant les isotopes du néodyme et de l'oxygène pour les sites de Shatsky Rise, alors dans la partie centrale du Pacifique, Frank et al. (2005) ont suggéré le remplacement progressif d'eaux intermédiaires froides et peu radiogéniques provenant de l'océan Austral par des eaux plus chaudes et radiogéniques du Pacifique nord durant le refroidissement climatique de la fin du Campanien et du Maastrichtien. Pour Thomas (2004), la montée des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites de Shatsky Rise, passant de -5/-7 à -4/-3 unités- ϵ entre le Maastrichtien et le Danien, reflèteraient également un changement de zone de production d'eaux profondes avec un affaiblissement de la source australe au profit de celle du nord du Pacifique, mais seulement à partir de la transition Crétacé-Paléocène. Murphy & Thomas (2012) réfutent cependant une contribution significative des eaux de l'océan Austral, en se basant sur l'écart existant entre les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ du proto-océan Indien (de -11 à -8) et celles des sites du Pacifique (de -5 à -3) (Fig. 3.2). Hague et al. (2012) ont récemment suggéré un scénario encore différent en ajoutant l'apport de la modélisation numérique aux isotopes du néodyme. Ils ont ainsi fait l'hypothèse d'un plongement des eaux à la fois dans le nord et le sud du Pacifique durant l'intervalle globalement plus froid de la fin du Crétacé supérieur et du Paléocène, avant la disparition de ces zones de convection au profit des eaux profondes moins radiogéniques de l'océan Austral à partir de l'Eocène.

Concernant les simulations numériques, elles montrent pour la plupart une production d'eaux profondes dans le nord-ouest du Pacifique (Pucéat et al., 2005a ; Poulsen et al., 2001 ; Otto-Bliesner et al., 2002 ; Monteiro et al., 2012). Cette convection serait renforcée durant le Crétacé supérieur par la fermeture du détroit de Béring à partir de la transition Albien-Cénomanién (Marincovich et al., 1990 ; Iba et al., 2011), empêchant ainsi l'incursion des eaux moins salées de l'Arctique dans le nord du Pacifique (Pucéat et al., 2005a). D'autres auteurs ont proposé au contraire une convection des eaux dans le sud du Pacifique (Brady et al., 1998 ; DeConto et al., 2000).

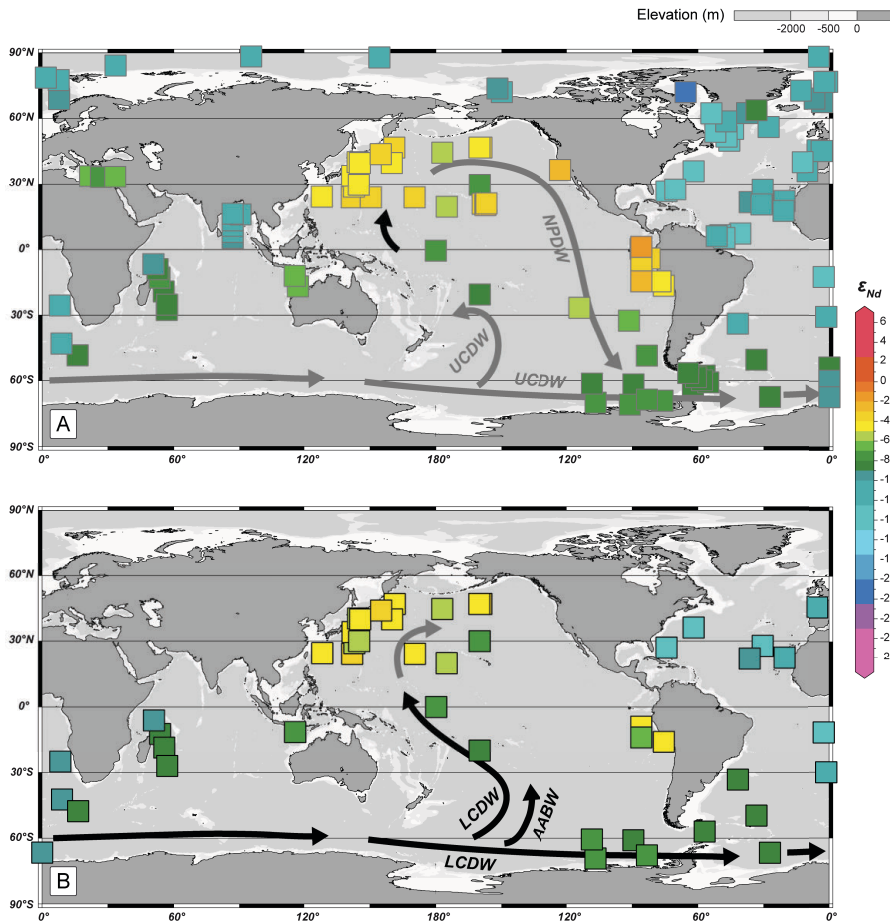


Figure 3.1. Valeurs d' ϵ_{Nd} de l'eau de mer dans les océans modernes, et circulation des masses d'eaux profondes (flèches grises) d'eaux de fond (flèches noires) dans le Pacifique. (A) Valeurs moyennes d' ϵ_{Nd} pour les eaux profondes (2000-4000 m). (B) Valeurs moyennes d' ϵ_{Nd} pour les eaux de fond (> 4000m) (Annexe 4). LCDW : Lower Circumpolar Deep Water ; AABW : Antarctic Bottom Water ; UCDW : Upper Circumpolar Deep Water ; NPDW : North Pacific Deep Water.

2.2. Implications paléo-océanographiques des résultats d'Hokkaidō

Un des principaux problèmes concernant les hypothèses exposées ci-dessus réside dans le manque de données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ aux hautes latitudes dans le Pacifique. Les compositions isotopiques des différentes zones probables de plongement des eaux sont extrapolées en fonction de la signature des eaux actuelles, ce qui laisse de grandes incertitudes quant aux scénarios proposés dans la littérature. Notre étude a montré que la région d'Hokkaidō a pu se trouver à proximité d'une source potentielle d'eaux profondes, ou bien avoir été baignée par les eaux de surface en provenance d'une zone de plongement plus au nord. Dans tous les cas, nos données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ ont permis de confirmer la signature très radiogénique des eaux de surface de la marge nord-ouest du Pacifique nord. Les valeurs obtenues, typiquement entre -3 et 0 unités- ϵ , sont même plus radiogéniques que celle de la marge actuelle du nord du Japon, autour de -4 unités- ϵ (Amakawa et al., 2004b). En comparaison les données de la littérature disponibles pour le Pacifique, nos données présentent les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ les plus radiogéniques produites pour le Crétacé (Fig. 3.2). Aussi, en cas de convection des eaux dans cette région, les masses d'eaux profondes ainsi produites auraient-elles constituées une composante radiogénique pour les eaux profondes du Pacifique. Mais il est difficile de comparer directement nos données d' $\epsilon_{Nd(t)}$, datées de l'intervalle Turonien-Campanien basal, à celles des autres sites du Pacifique central et des basses latitudes nord de la littérature, dont les paléo-latitudes sont comprises entre 0 et 30°N au

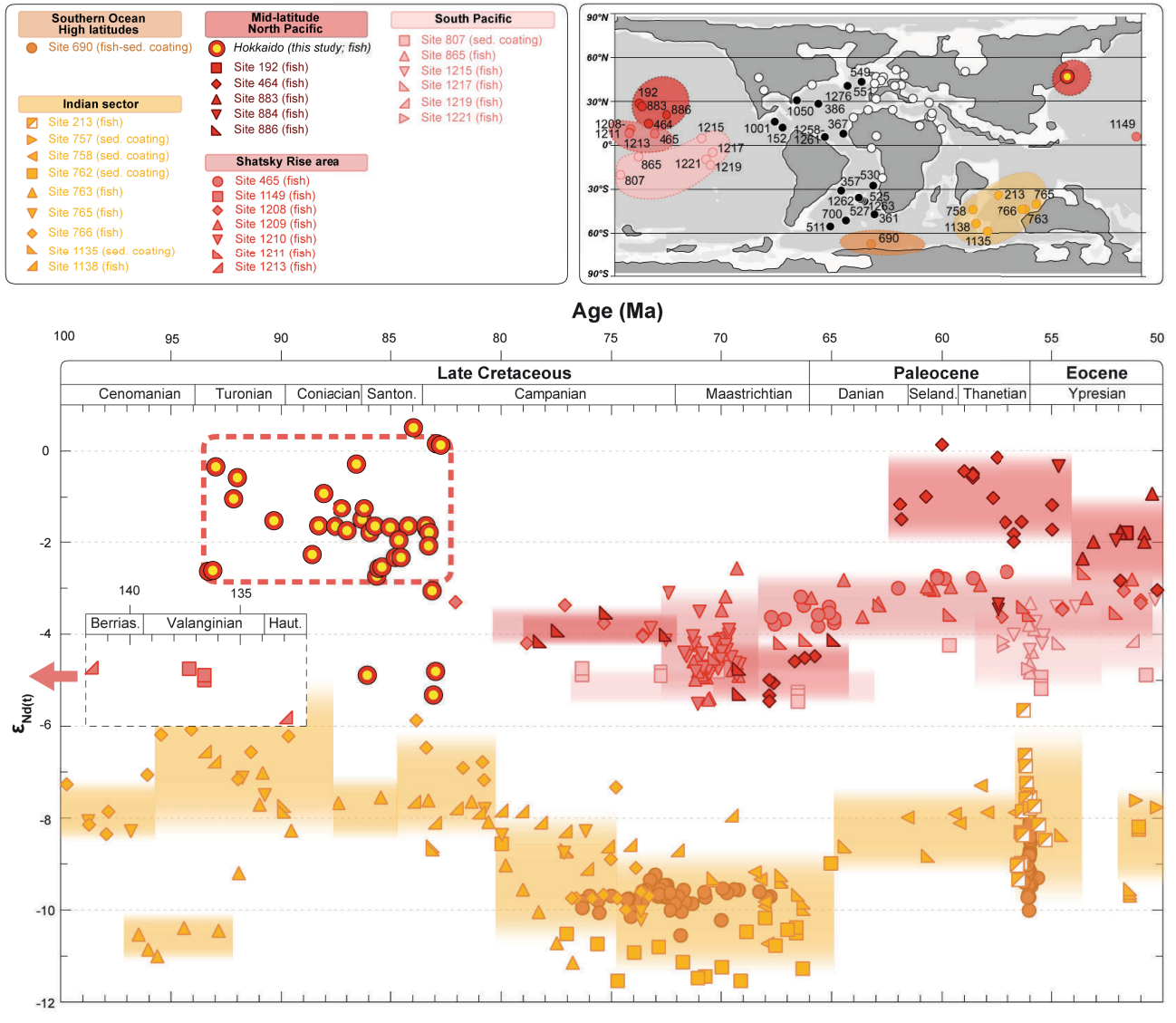


Figure 3.2. Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ disponibles dans la littérature pour les sites océaniques de l'océan Austral et le Pacifique, durant le Crétacé supérieur et le début du Paléocène. Le détail des données figure dans l'Annexe 6). Les données néritiques d'Hokkaidō de cette étude (remplissage jaune) sont encadrées en pointillés. Les positions des sites correspondent aux Maastrichtien, d'après la paléogéographie de Sewall et al. (2007).

Maastrichtien. Ces valeurs datent du début du Campanien, et sont caractérisées par des valeurs moins radiogéniques comprises entre -5 et -3 unités- ϵ (Thomas, 2004 ; Frank et al., 2005 ; Hague et al., 2012 ; Murphy and Thomas, 2012). Mais les données disponibles pour l'intervalle Berriasien-Hauterivien des sites 1149 et 1213 (Robinson et al., 2010 ; Murphy & Thomas, 2012), alors situés aux environs de 30°S, sont caractérisées par des valeurs d'environ -5 unités- ϵ . Il est raisonnable de penser que les valeurs du Pacifique central contemporaines de nos données soient également dans la gamme -5 à -3 unités- ϵ au début du Crétacé supérieur. Cette situation est plutôt similaire à l'actuel, où les eaux de surface des côtes du nord ouest du Pacifique (~-4 à 0 unités- ϵ) sont plus radiogéniques que les eaux intermédiaires à profondes dans le Pacifique central et le Pacifique nord (~-8 à -4 unités- ϵ) (Amakawa et al., 2004b ; Horikawa et al., 2011).

Concernant le sud du Pacifique, il n'existe dans la littérature que les données du site 807 du Plateau d'Ontong-Java, de profondeur intermédiaire et situé à une paléo-latitude d'environ 20°S au Maastrichtien (Le Houëdec et al., 2009). Les valeurs de ce site 807 sont assez stables sur l'intervalle Campanien-Maastrichtien, autour de -5 unités-ε, et sont soit légèrement moins radiogéniques soit très proches de celles des sites plus septentrionaux (Fig. 3.2). Cette similarité entre valeurs d' ϵ_{Nd} du Pacifique central pour les sites situés entre 20°S et 30°N est assez différente de ce que l'on trouve dans le Pacifique moderne. Actuellement, les eaux profondes du sud de ce bassin sont caractérisées par un comportement non-conservatif de leur signature isotopique en néodyme. Produites à partir des eaux peu radiogéniques de l'« *Antarctic Circumpolar Current* » (ACC ; ~-8 à -9 unités-ε), les eaux profondes de la « *Lower Circumpolar Deep Water* » (LCDW) s'écoulent vers le nord le long de l'Australie et du sud-est asiatique (Carter et al., 2012 ; Stichel et al., 2012). Cette signature se trouve radicalement transformée au voisinage de l'Indonésie et passe de -8 à -4 unités-ε environ, sous l'effet de forts apports en particules volcaniques au voisinage des zones de subduction et d'une circulation profonde peu vigoureuse, favorisant les échanges isotopiques verticaux entre particules et eau de mer par « *reversible scavenging* » (Lacan & Jeandel, 2001 ; Goldstein & Hemming, 2003 ; Horikawa et al., 2011). Arrivée dans le nord du Pacifique, la LCDW remonte à des profondeurs moindres pour former la « *North Pacific Deep Water* » (NPDW) et se redirige vers le sud le long des côtes de l'Amérique du Sud pour rejoindre l'ACC (Horikawa et al., 2011 ; Grasse et al., 2012) (Fig. 3.1).

Comparé à cette configuration moderne, le Pacifique au Crétacé supérieur était largement ouvert sur le secteur indien de l'Océan austral, sans possibilité de circulation circum-antarctique du fait du rattachement de l'Australie à l'Antarctique et de la fermeture du passage de Drake jusqu'à la transition Eocène-Oligocène (Scher & Martin, 2006 ; Sewall et al., 2007 ; Vérard et al., 2012). Aussi la possibilité de remontée des eaux profondes en provenance du secteur indien de l'océan Austral dans le Pacifique a-t-elle été évoquée (Frank et al., 2005). Les données des sites intermédiaires à profonds disponibles dans le secteur indien pour le Crétacé, regroupées autour de l'Exmouth Plateau au nord-ouest de l'Australie, sont caractérisées par des valeurs peu radiogéniques, typiquement entre -8 et -11 unités-ε pour le Campanien et le Maastrichtien (Robinson et al., 2010 ; Le Houëdec et al., 2012 ; Murphy & Thomas, 2012 ; Murphy & Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013) (Fig. 3.2 et Fig. 3.3). La comparaison des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ à latitudes et profondeurs équivalentes entre le Pacifique moderne et le Pacifique du Crétacé supérieur nous montre que les valeurs moyennes du Campanien et du Maastrichtien sont comparables ou légèrement plus radiogéniques que les valeurs modernes (Fig. 3.1 et Fig. 3.3). Deux possibilités s'offrent à nous pour expliquer ces résultats. D'une part, on pourrait envisager l'impact de phénomènes de « *reversible scavenging* » sur la signature des eaux australes remontant vers le Pacifique nord, augmentant l' ϵ_{Nd} de ces eaux le long de leur trajet, ce qui n'a pas encore été évoqué par aucun auteur. Pourtant, le Pacifique était déjà entouré de zones de subduction durant le Crétacé (Li and Powell, 2001 ; Li et al., 2012) générant certainement un volcanisme intense, comme pour l'actuel. Après que les eaux profondes aient passé à proximité d'une zone de volcanisme de subduction entre le secteur indien et le Pacifique, la région de l'Indonésie étant la plus probable, des apports en particules

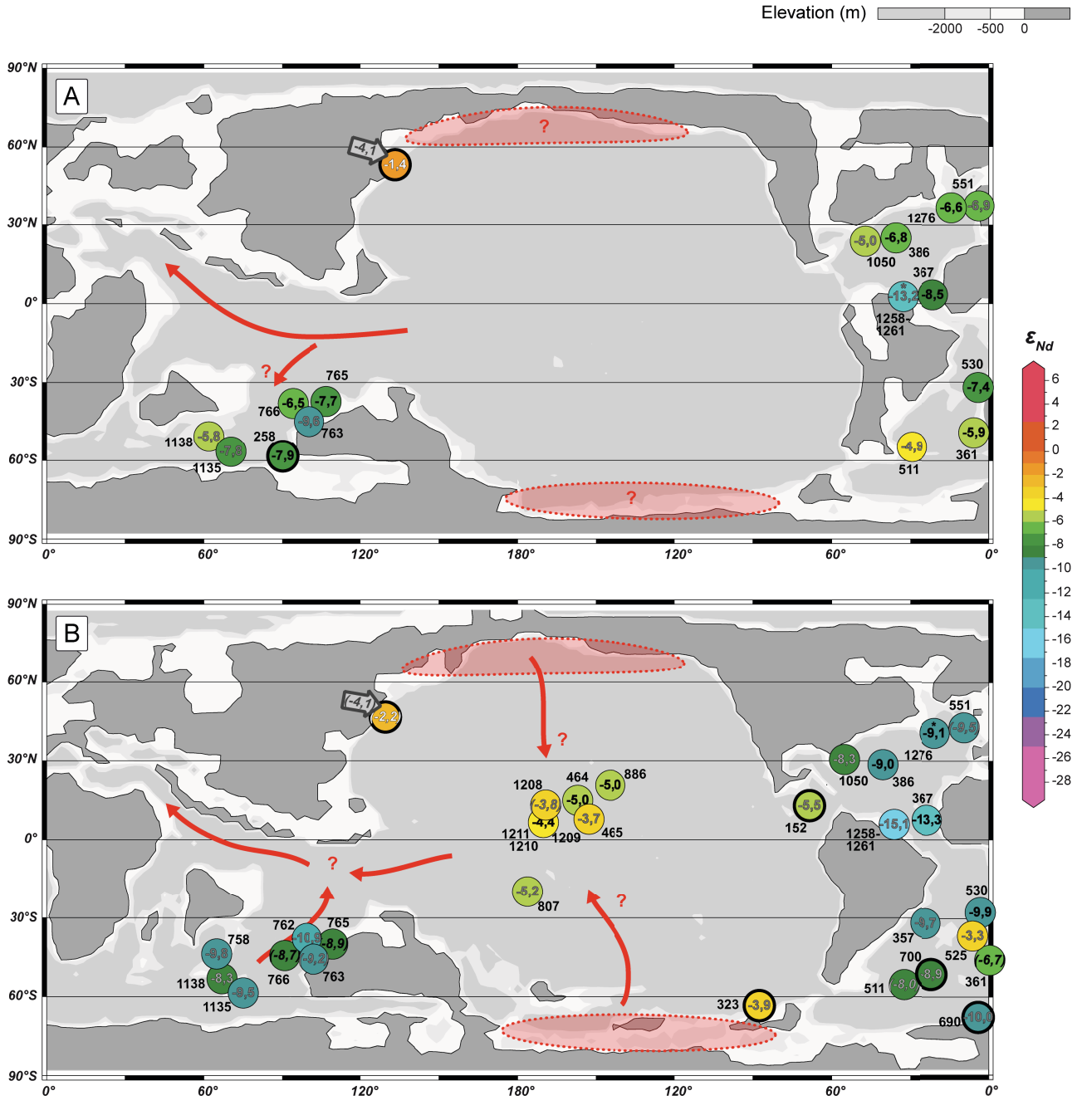


Figure 3.3. Moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques disponibles dans la littérature et du site néritique d'Hokkaidō durant (A) l'intervalle Cénomanien-Turonien et (B) le Maastrichtien. Reconstitutions paléogéographiques pour ~95 et ~70 Ma d'après Sewall et al. (2007). Les calculs des moyennes sont détaillés dans l'Annexe 8. Les moyennes des sites intermédiaires (paléo-profondeurs comprises entre 500 et 2000 m) sont en gris, celles des sites profonds (> 2000 m) sont en noir. Les valeurs en italique correspondent aux moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ du Campanien, et ont été rajoutées pour les sites n'ayant aucune donnée dans l'intervalle Cénomanien-Turonien ou le Maastrichtien. La flèche grise indique la moyenne des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des échantillons de fraction détritique pour le site d'Hokkaidō. Les flèches rouges indiquent les hypothèses de circulation profonde proposées dans cette étude.

volcanogéniques auraient pu masquer en partie la signature non-radiogénique en provenance de l'océan Austral, et il serait alors difficile de discuter de l'origine des masses d'eaux dans le Pacifique central sur la base des variations d' $\epsilon_{Nd(t)}$. Pour l'actuel, le comportement non-conservatif des isotopes du Nd est responsable de la modifications de la signature des eaux profondes peu radiogéniques de l'ACC (~-9 à -8 unités- ϵ) lors de leur trajet vers le centre du Pacifique (~-6 à -4) (Fig. 3.1). Pour la fin du Crétacé, on observe des valeurs très peu radiogéniques pour le secteur indien (~-11 à -9), encore moins radiogéniques que le sud du Pacifique actuel, et des valeurs similaires voire plus radiogéniques pour le Pacifique centrale (~-5 à -4) (Fig. 3.3). Cela suggère que pour la fin du Crétacé, même en cas de fort « *reversible scavenging* » comme pour l'actuel, des eaux aussi peu radiogéniques en provenance du secteur indien ne devraient pas avoir une signature aussi haute une fois arrivées dans le Pacifique central. Aussi ces observations suggèrent-elles une influence limitée des potentiels apports de l'océan Austral, ce qui rejoint les conclusions de Murphy & Thomas (2012) concernant le faible impact des eaux profondes de l'océan Austral dans la signature de l'océan Pacifique. Il paraît alors plus probable qu'en cas de circulation de masses d'eau entre le Pacifique et les bassins situés à l'ouest, ce soit plutôt vers l'ouest en direction de l'océan Austral et de la Téthys, et non l'inverse (Pucéat et al., 2005b ; Murphy & Thomas, 2012). Par ailleurs, les études précédentes ont suggéré une circulation plutôt vigoureuse au Crétacé supérieur, ce qui pourrait limiter l'impact des transferts verticaux sur la signature exportée latéralement par la circulation océanique profonde. Dans ce cas, étant donné les hautes valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et le peu de gradient latitudinal de ces valeurs entre les sites les plus austraux et les sites les plus septentrionaux pour l'intervalle Campanien-Maastrichtien, l'influence d'une ou de plusieurs sources radiogéniques produites dans le Pacifique serait la solution la plus simple (Fig. 3.3).

D'après nos résultats, une de ces sources d'eaux profondes aurait de fortes chances de se situer dans le nord ou le nord-ouest du Pacifique, tandis que la contribution des eaux profondes peu radiogéniques de l'océan Austral serait faible. Cependant, le manque de données à proximité des marges continentales du sud du Pacifique ne permet pas de déterminer la composition des eaux du sud du Pacifique en cas de plongement dans cette zone. De même, aucune donnée d' $\epsilon_{Nd(t)}$ n'a été générée dans le Passage des Caraïbes pour contrôler l'influence des eaux en provenance de l'Atlantique et de la Téthys. Ce manque de couverture géographique ne permet pas de distinguer les contributions relatives de ces différentes sources durant le Crétacé supérieur. Comme on le verra dans la Partie 4 de ce travail, certains sites océaniques que nous avons choisis d'étudier se situent précisément dans ces zones vides. Les résultats de l'étude du site 323, proche de la marge le sud-est du Pacifique, dévoileront des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ radiogéniques pour la fin du Crétacé, ce qui pourrait aussi bien expliquer les valeurs du Pacifique central en cas de plongée dans le sud (Fig. 3.3).

En dépit de ces incertitudes, cette étude représente un premier pas vers la caractérisation d'une des composantes de la signature des masses d'eau alimentant le Pacifique. L'apport de la modélisation paraît nécessaire pour une meilleure caractérisation de la circulation profonde dans le Pacifique, en raison de la restriction géographique des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$.

3. Résultats de l'étude des autres sites néritiques

Durant cette thèse, des dents et des fragments de dents en provenance d'autres sites néritiques ont été étudiés pour leur composition isotopique en néodyme. Le choix s'est porté sur des sites à proximité de zones potentielles de formation d'eaux profondes, d'aire de communication entre les bassins océaniques, ou simplement dépourvues de données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ afin d'en augmenter la couverture spatiale et temporelle. La Figure 3.4-A indique la position de ces sites néritiques. Les données obtenues pour les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et de concentration de terres rares sont rassemblées respectivement dans la Table 3.1 et la Table 3.2. Les modèles d'âge utilisés pour les estimations des âges absolus sont détaillés dans l'Annexe 7.

3.1. Western Interior Seaway

Comme on l'a vu, certains auteurs ont suggéré la production d'eaux intermédiaires chaudes et salées aux basses latitudes de l'Atlantique nord, notamment dans le proto-Golfe du Mexique (Woo et al., 1992 ; Friedrich et al., 2008 ; Voigt, 2008). Au cours du Crétacé inférieur, la subduction de la plaque de Farallon sous le craton nord-américain occasionne la formation d'une ceinture orogénique provoquant la flexure de la partie occidentale du craton. La formation de ce bassin d'avant pays conjuguée à l'augmentation globale du niveau marin durant cette période aboutit à la mise en place du « *Western Interior Seaway* » (ou WIS) à partir de l'Hauterivien. Cette grande mer épicontinentale permet la connexion entre le proto-Golfe du Mexique et le domaine arctique, avec une extension maximale durant l'intervalle Cénomanién-Turonien (Caldwell & Kauffman, 1993 ; Hay et al, 1993 ; Schröder-Adams, 2014) (Fig. 3.5). Il a été proposé que les eaux boréales descendant le bassin depuis le domaine boréal rencontrent des eaux du proto-Golfe du Mexique remontant depuis le sud (Slingerland et al., 1996 ; Kump & Slingerland, 1999). La compilation des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ disponibles pour l'intervalle Cénomanién-Turonien montre une évolution latitudinale, avec un passage plutôt progressif entre des valeurs très radiogéniques au sud, de ~ -4 à $-1,5$ unités- ϵ pour le Texas et le Mexique, vers des valeurs très peu radiogéniques au nord, avec une donnée de ~ -11 et -9 au Minnesota et au Canada (Charbonnier, 2010 ; Charbonnier et al., 2012) (Fig. 3.5). Le sud et l'ouest du bassin sont marqués par le volcanisme intraplaque au nord du proto-Golfe du Mexique et le volcanisme épisodique de la cordillère nord-américaine (Glancy et al., 1993 ; Griffin et al., 2010). Le gradient latitudinal des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ pourrait alors refléter un fort impact des apports détritiques locaux sur les eaux néritiques du WIS changeant avec la latitude, avec l'érosion de terrains volcaniques au sud et des vieux cratons nord-américains et groenlandais au nord (Charbonnier, 2010 ; Charbonnier et al., 2012). Il pourrait également être dû à un mélange progressif entre les eaux peu radiogéniques en provenance de l'Arctique circulant vers le sud et les eaux radiogéniques en provenance du Golfe du Mexique ou du Pacifique remontant le WIS vers le nord (Charbonnier et al., 2012). Avec la forte baisse du niveau de la mer à partir du Campanien (Hardenbol et al., 1998), le WIS s'est progressivement résorbé, jusqu'à disparaître au Maastrichtien (Schröder-Adams, 2014).

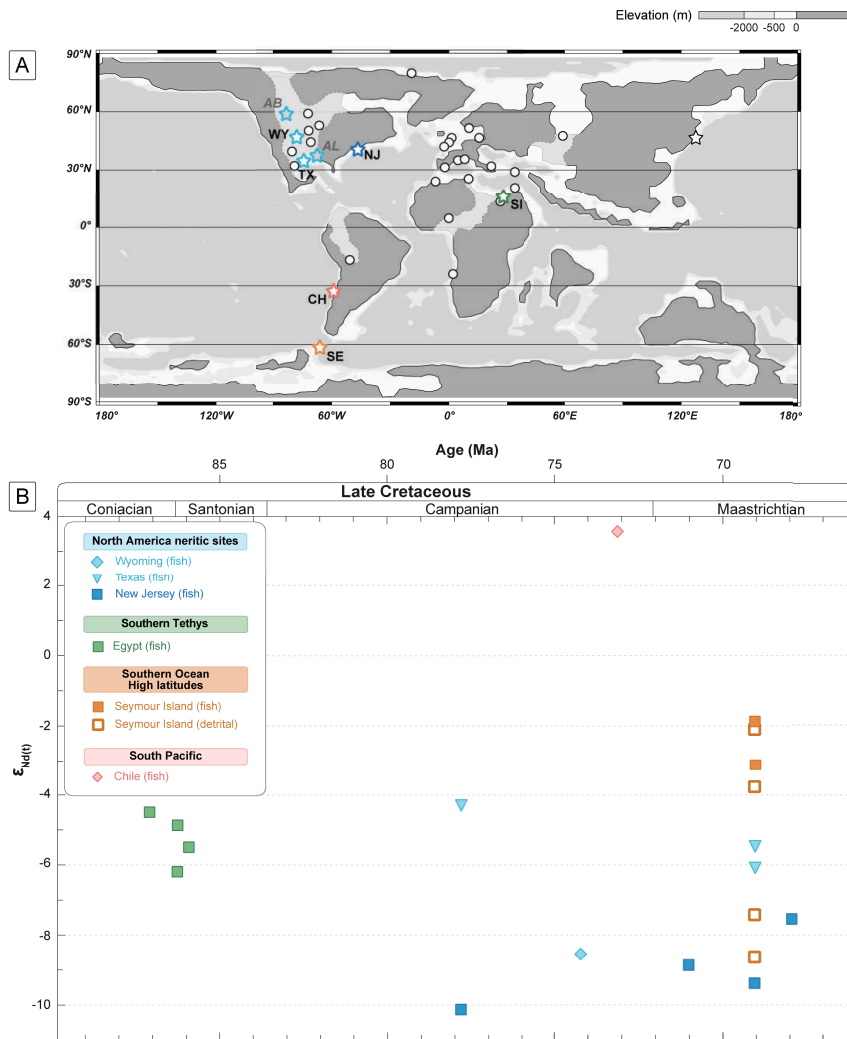


Figure 3.4. (A) Position des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites néritiques de la littérature pour le Crétacé et le Paléogène (cercle blanc) et des sites néritiques étudiés durant ce travail (étoiles ; les deux étoiles grises indiquent les sites pour lesquels seules des données de terres rares ont été obtenues). Reconstructions paléogéographiques pour ~70 Ma d'après Sewall et al. (2007). (B) Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des dents et des échantillons de fraction détritique des sites néritiques de cette étude. AB : Alberta ; WY : Wyoming ; AL : Alabama ; TX : Texas ; NJ : New Jersey ; CH : Chili ; SE : île Seymour ; SI : Sinaï.

Nous avons sélectionné plusieurs échantillons de dents de poissons afin de documenter la signature de la moitié sud du WIS pour le Campanien et le Maastrichtien. Un fragment d'émail et de dentine a été prélevé sur une dent provenant de la Formation de Pakowki dans l'Alberta, daté du Campanien inférieur. Une section de la Formation de Mesaverde (Campanien supérieur), près de la ville de Worland dans le Wyoming, a fourni une dent dont nous avons prélevé un fragment d'émail. Nous avons également prélevé des fragments d'émail sur une dent du comté de Bullock en Alabama, datée du Campanien basal (Formation de Blufftown). Enfin, deux dents proviennent de la ville de Commerce (Formation de Kemp Clay, Maastrichtien) et du comté de Lamar (Formation de Ozan, Campanien) dans le Texas (Pucéat, 2004).

Certains spectres de terres rares sont caractérisés par un léger enrichissement en MREE comme pour les oxydes authigènes des carbonates, d'autres par un léger enrichissement en HREE comme pour les spectres typiques de l'eau de mer. Ces spectres sont semblables à ceux des dents de poissons documentés dans la littérature, et sont interprétés comme reflétant l'acquisition des terres rares à la base de la colonne d'eau durant la diagenèse précoce (Martin & Scher, 2004) (Fig. 3.6-A et Fig. 3.7). Les données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ de nos nouveaux échantillons présentent des valeurs modérément radiogéniques à peu radiogéniques, entre

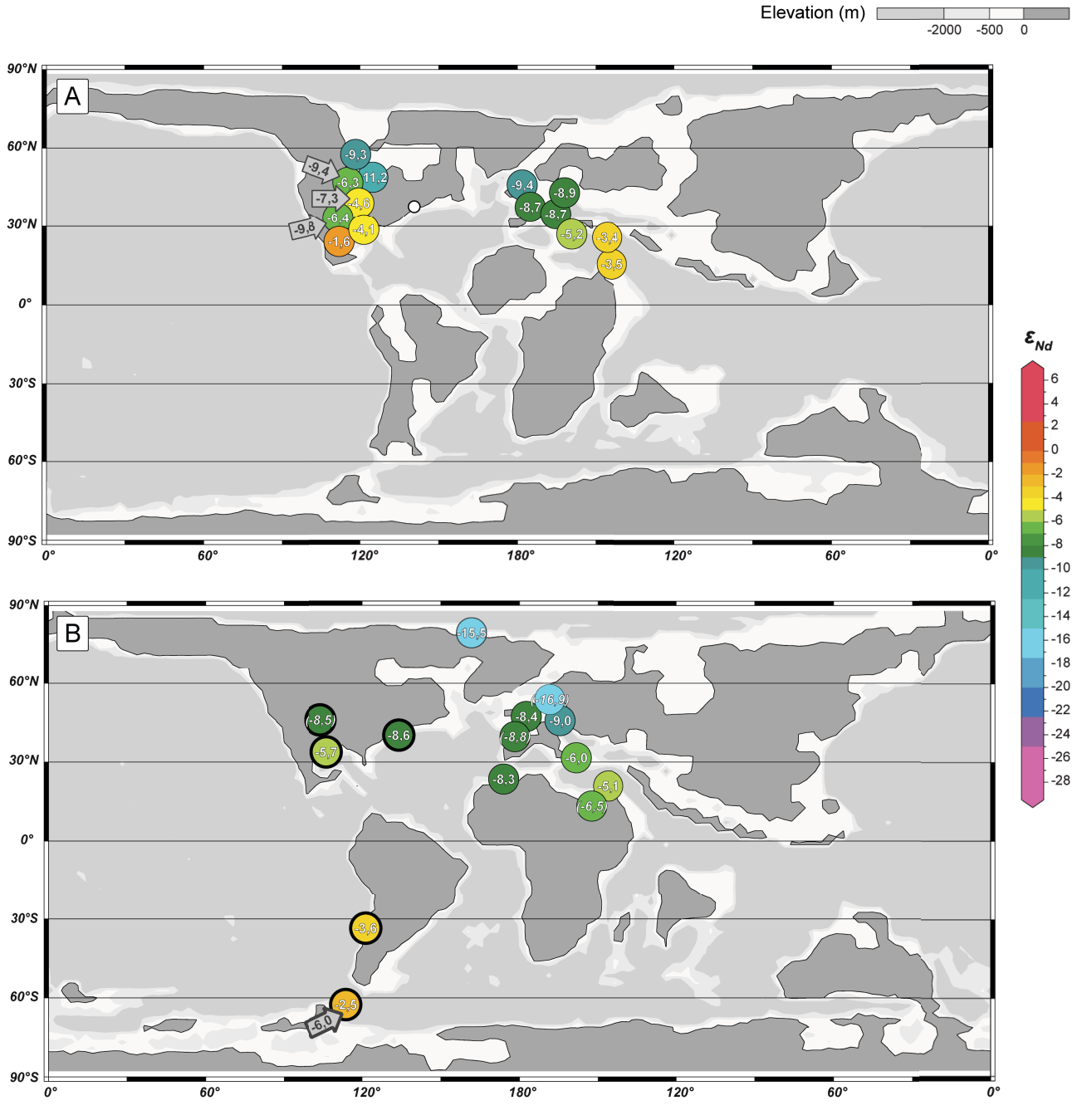


Figure 3.5. Moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites néritiques disponibles dans la littérature (cercles noirs fins) et des sites néritiques de cette thèse (excepté Hokkaidō ; cercles noirs épais) durant (A) l'intervalle Cénomanien-Turonien et (B) le Maastrichtien. Reconstructions paléogéographiques pour ~95 et ~70 Ma d'après Sewall et al. (2007). Les calculs des moyennes sont détaillés dans l'Annexe 8. Les valeurs en italique correspondent aux moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ du Campanien pour les sites n'ayant aucune donnée dans l'intervalle Cénomanien-Turonien ou le Maastrichtien. Les flèches grises indiquent les moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des échantillons de fraction détritique.

~-8,5 pour le Wyoming et -6/-4 pour le Texas (Fig. 3.4). A position géographique équivalente, ces valeurs sont moins radiogéniques par rapport à celles de la littérature dans l'intervalle Cénomanien-Turonien, mais le gradient nord-sud des valeurs semble conservé (Fig. 3.5 et Fig. 3.8). Des apports volcaniques plus modérés ou une circulation des eaux vers le nord plus restreinte du fait de la disparition du WIS à la fin du

Crétacé pourraient en être la cause bien que le faible nombre de données disponibles ne permettent pas d'apporter davantage de précision.

3.2. Marge nord-ouest de l'Atlantique du Nord

Certaines modélisations ont mis en évidence une potentielle zone de convection le long de la côte atlantique nord-américaine, ayant pu participer à la composition des eaux intermédiaires de l'Atlantique nord (Poulsen et al., 2001). Nous avons prélevé des éclats d'émail et de dentine sur plusieurs dents du New Jersey provenant d'échantillons situés approximativement dans cette zone et datant du Maastrichtien afin de documenter la signature isotopique de cette région. Les échantillons proviennent de Willow Brook (Maastrichtien inférieur), Hop Brook (Maastrichtien moyen) et du site d'Inversand Marl Pits (Formation de Hornerstown, Maastrichtien terminal) (Pucéat, 2004). L'analyse des concentrations en terres rares révèle un léger enrichissement en MREE ou en HREE, proche des spectres de dents de poissons dans la littérature (Fig. 3.6-B et Fig. 3.7). Les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ sont peu radiogéniques et s'échelonnent entre ~ -10 à $-7,5$ unités- ϵ , ce qui est proche du ~ -7 de la seule valeur disponible dans la littérature pour le New Jersey (Grandjean et al., 1987), avec une tendance plutôt croissante entre de la fin du Campanien et le Maastrichtien (Fig. 3.4 et Fig. 3.8). En cas de formation d'eaux intermédiaires ou profondes dans ce secteur, nos valeurs sont voisines de celles enregistrées dans les sites océaniques de paléo-profondeurs intermédiaires du nord de l'Atlantique nord à la fin du Crétacé supérieur (~ -8 à -9 unités- ϵ) (Fig. 3.3).

3.3. Chili

Des fragments d'émail ont été prélevés sur deux dents provenant des sites de Las Tablas et d'Algarrobo, localisés sur la côte du Chili (Pucéat, 2004). La stratigraphie indique des âges compris entre le Campanien supérieur et le Maastrichtien supérieur. Les deux échantillons sont caractérisés par un léger enrichissement en MREE, l'un d'eux présentant également un enrichissement en HREE, et ressemblent aux spectres d'apatite biogène de la littérature (Fig. 3.6-C et Fig. 3.7). Un des échantillons a donné la valeur de $+3,6$ unités- ϵ , la plus radiogénique de cette thèse (Fig. 3.4). Une telle valeur indique certainement l'influence du volcanisme dans cette zone de subduction bordant le sud-est du Pacifique.

3.4. Ile Seymour

Le Passage de Drake a été successivement ouvert à la fin du Crétacé inférieur, puis fermé durant tout le reste du Crétacé à partir de ~ 84 Ma, du fait de la construction de la Péninsule arctique et de la Terre de Feu sous l'effet de la subduction du sud-est du Pacifique sous l'Amérique du Sud et l'Antarctique (Vérard et al., 2012). Comme il n'existe aucune donnée d' $\epsilon_{Nd(t)}$ dans ce secteur à la jonction entre l'océan Pacifique et

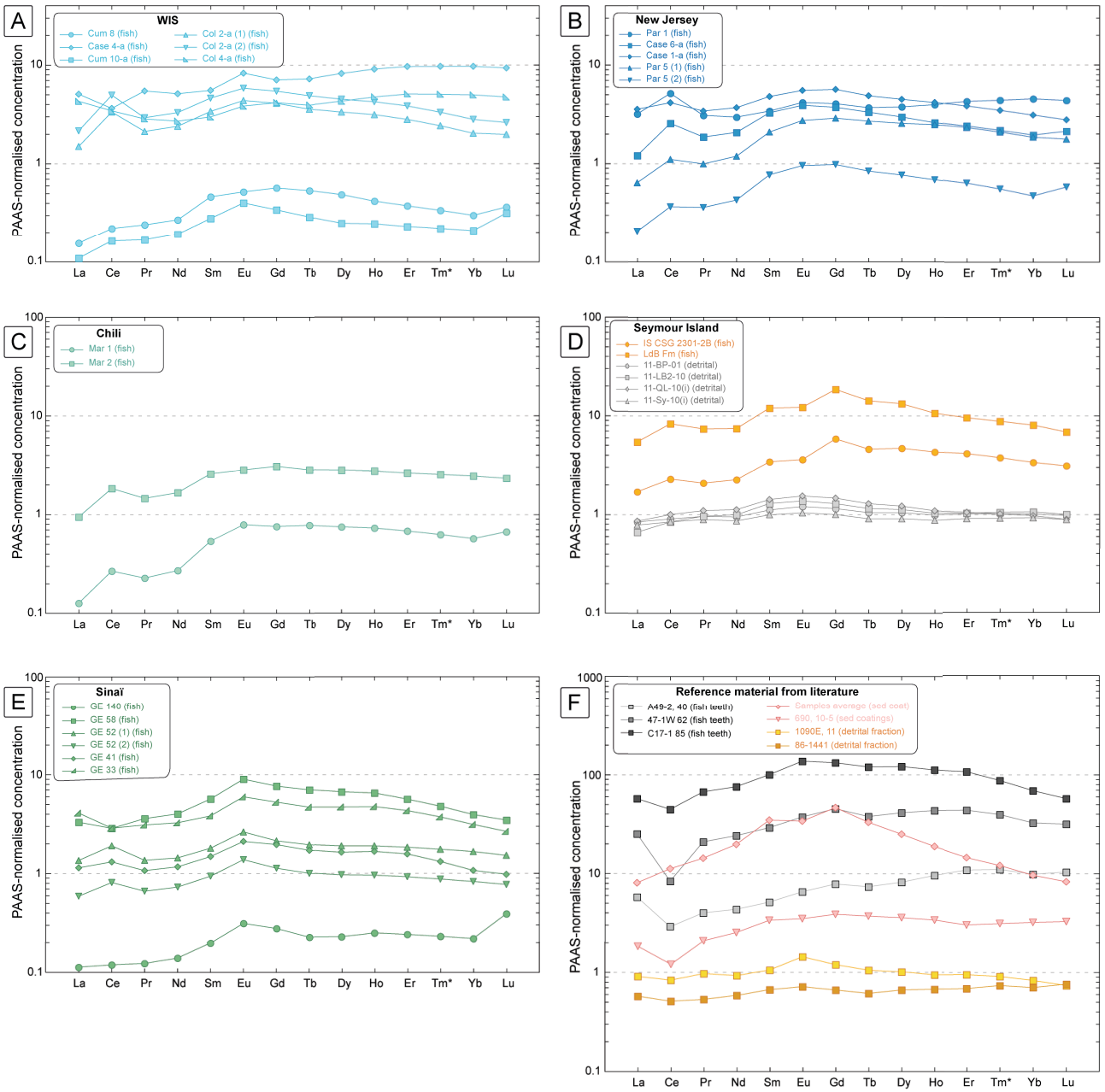


Figure 3.6. (A-E) Spectres de terres rares des échantillons de dents de poisson et de fraction détritique des sites néritiques étudiés durant ce travail (excepté Hokkaidō). (F) Spectres de terre rares de la littérature, à titre de comparaison. Oxydes authigéniques des sédiments d'après Gutjahr et al., 2010 et Martin et al., 2010 ; dents d'après Martin et al., 2010 ; fraction détritique d'après Bayon et al., 2002 et Basak et al., 2011). Les concentrations et les calculs de normalisation au PAAS sont détaillés dans l'Annexe 5.

l'océan Atlantique, nous avons choisi de documenter un site géographiquement proche. L'île Seymour est située au nord-est de l'extrémité nord de la Péninsule antarctique, au sein de l'archipel de l'île James-Ross. Les affleurements sont composés de roches sédimentaires datant de la fin du Crétacé et du Cénozoïque, dominées par des apports détritiques riches en débris pyroclastiques indiquant un volcanisme de subduction contemporain (Elliot & Trautman, 1982 ; Rinaldi, 1982).

Les échantillons ont été fournis par Francisco A. Mourgues (Sección Paleontología y Estratigrafía, Servicio Nacional de Geología y Minería, Santiago, Chili) et Emmanuel Robert (Laboratoire de Géologie de Lyon, Terre Planètes Environnements) (Annexe 1). Nous avons sélectionné des sédiments et des spécimens de dents de poissons prélevés dans la Formation López de Bertodano, constituée d'argiles sableuses datant du Maastrichtien (Pirrie et al., 1997). L'examen des sédiments tamisés avec une maille à 63 µm a effectivement révélé la présence de débris de verre volcanique (pierres ponce, échardes et débris de vacuole), mais seuls quelques foraminifères agglutinés, de rares débris osseux et de petites écailles ont pu être récoltés. Par conséquent, nous avons choisi de prélever des morceaux d'émail de deux grosses dents de poissons, tandis que des échantillons de roches totales ont été utilisés pour l'analyse de la fraction détritique des sédiments. Les concentrations en terres rares des deux dents présentent un enrichissement en MREE typique de l'apatite biogène, tandis que les échantillons de fraction détritique sont caractérisés par un spectre à la géométrie typiquement plate d'argiles (Fig. 3.6-D et Fig. 3.7). Les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des dents sont assez radiogéniques (-3,1 et -1,9 unités- ϵ), et celles des 4 fractions détritiques analysées sont soit proches des dents, soit nettement moins radiogéniques (-4,3/-2,6 et 9,1/-7,9 unités- ϵ) (Fig. 3.4). Cette différence pourrait indiquer une assez grande diversité dans les apports détritiques dans le secteur de l'île Seymour, reflétant des apports à la fois crustaux des zones continentales érodées et des apports volcaniques. Les fortes valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ enregistrées par les dents indiqueraient quant à elles soit une influence de ces apports volcaniques dans la colonne d'eau locale, soit des apports d'eaux de surface du Pacifique selon un courant circulant d'est en ouest à travers le Passage de Drake, bien que ce dernier soit certainement très restreint durant le Maastrichtien (Vérard et al., 2012).

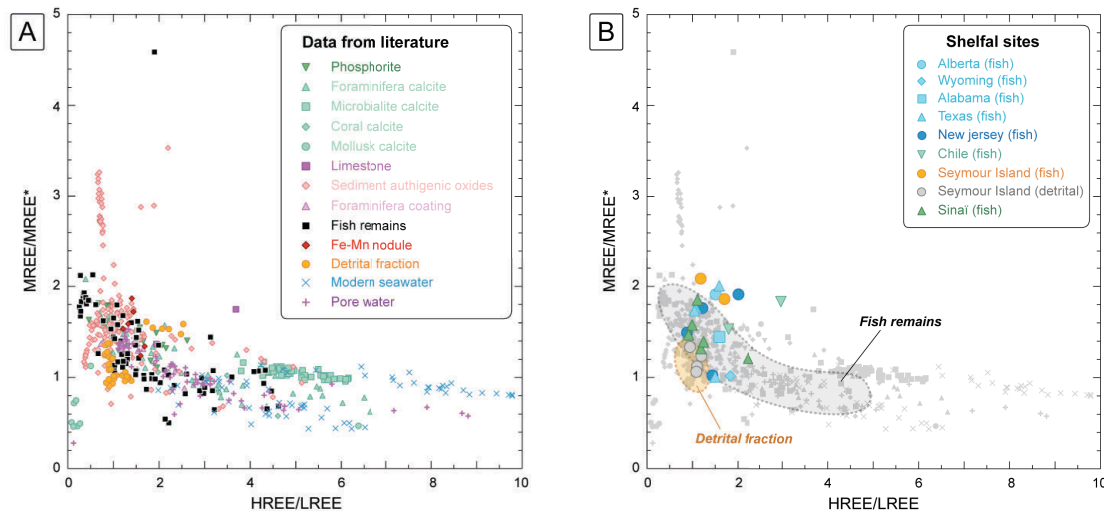


Figure 3.7. (A) Valeurs du rapport HREE/LREE en fonction du rapport MREE/MREE* calculées pour différentes archives sédimentaires de la littérature et (B) pour les échantillons des sites néritiques de cette thèse (excepté Hokkaidō). La zone grisée correspond au domaine typique des restes fossiles de poissons, la zone orangée au domaine typique des échantillons de fraction détritique. $HREE/LREE = (Tm+Yb+Lu)/(La+Pr+Nd)$; $MREE/MREE^* = (Gd+Tb+Dy)/(\text{moyenne HREE}+LREE)$. La compilation des concentrations en terres rares des données de la littérature, les références et le détail des calculs figurent dans l'Annexe 5.

3.5. Sinai

Nous avons également analysé des fragments d'émail et de dentine provenant de dents fossiles prélevées dans la section de Gabal Ekma, au sud-est du Sinaï. Actuellement situé au bord du Golfe de Suez, cette coupe est composée de marnes et de calcaires déposés sur une plate-forme carbonatée. Nos échantillons ont été prélevés dans des niveaux compris entre la fin du Coniacien et le début du Santonien, durant l'OAE3 (Bauer et al., 2001 ; Bomou et al., 2013). Les spectres des concentrations en terres rares sont caractérisés par

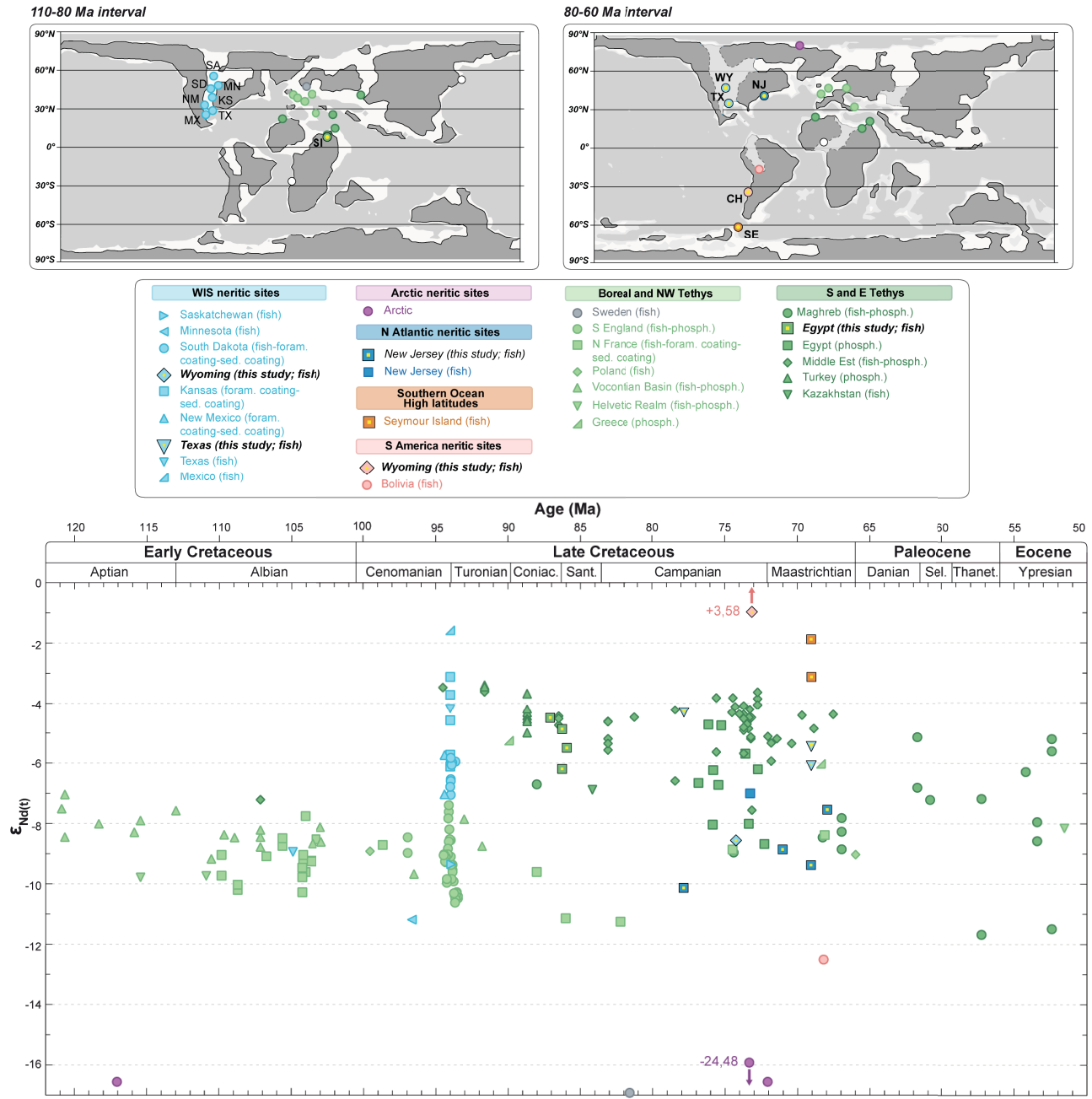


Figure 3.8. Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites néritiques de la littérature durant le Crétacé et le début du Paléogène (hors Afrique), et des sites néritiques étudiés durant ce travail de thèse (remplis en jaune). Reconstitutions paléogéographiques pour ~95 et ~70 Ma d'après Sewall et al. (2007). WY : Wyoming ; TX : Texas ; NJ : New Jersey ; CH : Chili ; SE : île Seymour ; SI : Sinaï (cette étude). SA : Saskatchewan ; MN : Minnesota ; SD : Dakota du Sud ; KS : Kansas ; NM : Nouveau-Mexique ; MX : Mexique (d'après Charbonnier, 2010 ; Charbonnier et al., 2012). Les détails des données de la littérature sont reportés dans l'Annexe 6.

un enrichissement plus ou moins prononcé en MREE, excepté pour un échantillon présentant plutôt un léger enrichissement en HREE, et sont tous similaires aux spectres typiques de dents de poissons de la littérature (Fig. 3.6-E et Fig. 3.7). Les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ sont comprises entre -4,5 et -6,2 unités- ϵ , une gamme comparable à celle des autres valeurs disponibles pour le Moyen-Orient et la Turquie dans l'intervalle Coniacien-Campanien inférieur (Soudry et al., 2006) (Fig. 3.4 et Fig. 3.8). Plus généralement, les valeurs disponibles dans la littérature pour les marges nord du domaine téthysien, typiquement entre ~ -11 et -8 unités- ϵ , ont tendance à être moins radiogéniques que celles des marges du sud et de l'est, dont les données sont comprises entre ~ -8 et -4 unités- ϵ (Grandjean et al., 1987 ; Grandjean et al., 1988 ; Pucéat et al., 2005b ; Soudry et al., 2006). L'advection des eaux radiogéniques du Pacifique pourrait expliquer les valeurs plus élevées des sites néritiques à l'est et au sud de la Téthys (Pucéat et al., 2005b ; Soudry et al., 2006), tandis que les sites situés au nord serait davantage impactés par les apports continentaux des vieux cratons, comme ceux du Groenland et de la Scandinavie (Fig. 3.5 et Fig. 3.8).

Sample ID	Analytical sample ID	Material	Age (Ma)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	error	$\epsilon_{Nd(0)}$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon_{Nd(t)}$	2σ
Wyoming, USA									
Case 4	Case 4-a	Fish teeth	74,25	0,512149	0,000022	-9,53	0,1068	-8,53	0,43
Texas, USA									
Col 2	Col 2-a (1)	Fish teeth	69,05	0,512295	0,000022	-6,68	0,1399	-6,03	0,43
Col 2	Col 2-a (2)	Fish teeth	69,05	0,512326	0,000022	-6,08	0,1392	-5,42	0,43
Col 4	Col 4-a	Fish teeth	77,85	0,512367	0,000013	-5,29	0,1097	-4,28	0,25
New Jersey, USA									
Par 1	Par 1	Fish teeth	67,95	0,512209	0,000022	-8,38	0,1143	-7,51	0,43
Case 6	Case 6-a	Fish teeth	69,05	0,512132	0,000022	-9,86	0,1566	-9,36	0,43
Case 1	Case 1-a	Fish teeth	71,00	0,512145	0,000022	-9,61	0,1280	-8,84	0,43
Par 5	Par 5 (1)	Fish teeth	77,85	0,512101	0,000022	-10,47	0,1743	-10,10	0,43
Chile									
Mar 2	Mar 2	Fish teeth	73,15	0,512793	0,000013	3,03	0,1539	3,58	0,25
Seymour Island, Antarctica									
IS CSG 2301-2B	IS CSG 2301-2B	Fish teeth	69,05	0,512515	0,000008	-2,40	0,1548	-1,88	0,15
LdB Fm	LdB Fm	Fish teeth	69,05	0,512456	0,000006	-3,56	0,1630	-3,11	0,12
11-BP-01	11-BP-01	Detrital fraction	69,05	0,512188	0,000008	-8,77	0,1160	-7,92	0,15
11-LB2-10	11-LB2-10	Detrital fraction	69,05	0,512381	0,000006	-5,01	0,1285	-4,26	0,11
11-QL-10 (i)	11-QL-10 (i)	Detrital fraction	69,05	0,512465	0,000007	-3,37	0,1254	-2,60	0,13
11-Sy-10 (i)	11-Sy-10 (i)	Detrital fraction	69,05	0,512125	0,000008	-10,01	0,1138	-9,13	0,15
Sinai, Egypt									
GE 58	GE 58	Fish teeth	85,95	0,512318	0,000013	-6,24	0,1401	-5,47	0,25
GE 52	GE 52 (1)	Fish teeth	86,30	0,512341	0,000013	-5,80	0,1247	-4,85	0,25
GE 52	GE 52 (2)	Fish teeth	86,30	0,512276	0,000013	-7,07	0,1281	-6,16	0,25
GE 33	GE 33	Fish teeth	87,10	0,512355	0,000013	-5,51	0,1163	-4,47	0,25

Table 3.1. Données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ mesurées à partir des échantillons des sites néritiques de cette étude (hormis le site d'Hokkaidō). Les mentions "(1)" et "(2)" indiquent des doubles analytiques. Les âges absolus ont été calibrés selon la GTS2012 (Gradstein et al., 2012), avec le détail des calculs dans l'Annexe 6. Le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ est calculé comme $\text{Sm}/\text{Nd} \times 0,6049$.

Sample ID	Analytical sample ID	Material	Age (Ma)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	HREE/LREE	MREE/MREE*
Alberta, Canada																		
Cum 8	Cum 8	Fish teeth	82,10	5,94	17,63	2,13	9,18	2,58	0,56	2,67	0,42	2,29	0,41	1,06	0,85	0,16	1,50	1,91
Wyoming, USA																		
Case 4	Case 4-a	Fish teeth	74,25	193,48	289,37	48,25	173,79	30,69	8,93	32,98	5,61	38,28	8,97	27,43	27,37	4,03	1,83	1,01
Texas, USA																		
Col 2	Col 2-a (1)	Fish teeth	69,05	57,41	266,86	18,85	81,58	18,86	4,72	19,15	2,76	15,62	3,11	8,03	5,74	0,86	1,07	1,76
Col 2	Col 2-a (2)	Fish teeth	69,05	82,32	393,43	25,92	111,73	25,71	6,30	25,34	3,79	21,05	4,20	10,94	7,95	1,13	1,04	1,73
Col 4	Col 4-a	Fish teeth	77,85	163,66	274,18	25,11	91,47	16,58	4,14	19,40	3,03	20,16	4,69	14,49	14,08	2,05	1,50	1,01
Alabama, USA																		
Cum 10	Cum 10-a	Fish teeth	82,85	4,19	13,06	1,48	6,57	1,56	0,44	1,60	0,22	1,17	0,24	0,66	0,59	0,14	1,58	1,45
New jersey, USA																		
Par 1	Par 1	Fish teeth	67,95	122,52	409,81	27,41	100,62	19,02	4,52	18,98	2,86	17,64	3,93	12,13	12,73	1,88	1,43	1,02
Case 6	Case 6-a	Fish teeth	69,05	46,42	205,24	16,56	70,43	18,23	4,24	17,41	2,59	13,97	2,59	6,86	5,47	0,92	1,21	1,77
Case 1	Case 1-a	Fish teeth	71,00	136,87	331,31	30,22	125,83	26,64	5,98	26,37	3,77	21,06	4,14	10,89	8,74	1,20	0,87	1,50
Par 5	Par 5 (1)	Fish teeth	77,85	24,64	88,34	8,84	40,54	11,68	2,96	13,53	2,09	12,06	2,47	6,60	5,21	0,76	2,00	1,92
Par 5	Par 5 (2)	Fish teeth	77,85	7,92	29,46	3,21	14,62	4,31	1,04	4,59	0,66	3,61	0,69	1,81	1,32	0,25	1,59	2,00
Chile																		
Mar 1	Mar 1	Fish teeth	73,15	4,87	21,39	2,01	9,23	2,99	0,86	3,53	0,60	3,51	0,72	1,95	1,61	0,29	2,98	1,83
Mar 2	Mar 2	Fish teeth	73,15	36,18	146,79	12,89	56,44	14,36	3,06	14,40	2,19	13,15	2,74	7,51	6,91	1,01	1,80	1,53
Seymour Island, Antarctica																		
IS CSG 2301-2B	IS CSG 2301-2B	Fish teeth	69,05	65,10	183,02	18,53	76,80	19,10	3,91	27,41	3,59	22,07	4,28	11,89	9,53	1,35	1,69	1,86
LdB Fm	LdB Fm	Fish teeth	69,05	208,88	666,45	65,46	252,75	66,66	13,20	86,47	10,99	62,31	10,58	27,27	22,77	2,98	1,17	2,09
11-BP-01	11-BP-01	Detrital fraction	69,05	32,31	72,13	8,54	32,22	6,18	1,31	5,37	0,81	4,92	0,99	2,91	2,87	0,42	1,11	1,12
11-LB2-10	11-LB2-10	Detrital fraction	69,05	25,54	67,27	8,57	34,03	7,23	1,49	6,05	0,90	5,28	1,03	2,97	3,01	0,44	1,20	1,24
11-QL-10 (i)	11-QL-10 (i)	Detrital fraction	69,05	32,88	79,91	9,72	38,16	7,91	1,68	6,88	1,00	5,74	1,09	3,02	2,75	0,39	0,95	1,33
11-Sy-10 (i)	11-Sy-10 (i)	Detrital fraction	69,05	30,14	67,20	7,89	29,41	5,53	1,13	4,69	0,70	4,26	0,87	2,60	2,62	0,39	1,09	1,06
Sinai, Egypt																		
GE 140	GE 140	Fish teeth	84,40	4,34	9,53	1,09	4,75	1,10	0,34	1,31	0,18	1,07	0,25	0,69	0,62	0,17	2,24	1,21
GE 58	GE 58	Fish teeth	85,95	126,43	229,10	31,84	136,74	31,67	9,77	35,77	5,44	31,51	6,46	16,10	11,16	1,50	1,12	1,85
GE 52	GE 52 (1)	Fish teeth	86,30	52,07	152,73	12,11	48,89	10,08	2,86	10,02	1,52	8,94	1,89	5,27	4,71	0,66	1,19	1,32
GE 52	GE 52 (2)	Fish teeth	86,30	22,67	65,19	5,89	24,87	5,27	1,50	5,31	0,78	4,55	0,95	2,65	2,34	0,34	1,25	1,39
GE 41	GE 41	Fish teeth	86,70	43,93	104,78	9,48	39,83	8,28	2,29	9,18	1,34	7,71	1,66	4,50	3,04	0,43	1,00	1,57
GE 33	GE 33	Fish teeth	87,10	156,92	230,21	27,44	111,17	21,38	6,47	24,67	3,64	21,97	4,71	12,38	8,86	1,16	0,91	1,47

Table 3.2. Concentration en terres rares des échantillons des sites néritiques de cette étude (hormis le site d'Hokkaidō). Les mentions "(1)" et "(2)" indiquent des doubles analytiques. Les âges absolus sont calibrés selon la GTS2012 (Gradstein et al., 2012), avec les calculs détaillés dans l'Annexe 6. Les calculs des rapports HREE/LREE et MREE/MREE* utilisent les concentrations en terres rares normalisées par rapport au "Post-Archean Australian Shale" (PAAS), avec $HREE = (Tm)N + (Yb)N + (Lu)N$, $LREE = (La)N + (Pr)N + (Nd)N$, $MREE = (Gd)N + (Tb)N + (Dy)N$, et $MREE^* = (HREE + LREE)/2$. Les valeurs PAAS proviennent de Taylor & McLennan (1985).

Résumé de la Partie 3

- ▶ La connaissance de la signature isotopique des marges continentales est nécessaire à la compréhension du signal enregistré au sein d'un bassin océanique, afin de déconvoluer le signal détritique, d'origine continentale, et le signal marin, reflétant les variations de la circulation océanique. L'étude d'archives sédimentaires provenant de sites néritiques permet de caractériser la signature des eaux proches de la surface à proximité des continents.
 - ▶ Le choix des sites étudiés s'est porté sur des localités proches des zones potentielles de plongée des eaux, à proximité des passages entre les différents bassins océaniques, ou dans des zones encore dépourvues de données isotopiques en néodyme.
 - ▶ L'étude du site d'Hokkaidō indique que les eaux baignant la marge nord-ouest du Pacifique étaient caractérisées par des valeurs très radiogéniques durant le Crétacé supérieur, souvent plus élevées que les eaux baignant la marge nord actuelle du Japon. La comparaison entre les valeurs disponibles dans la littérature pour le Crétacé et le Pacifique moderne suggère que les fortes valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ du Pacifique central pourraient être liées à la plongée des eaux dans ce secteur nord du Pacifique, tandis que des eaux profondes en provenance de l'océan Austral n'apporteraient qu'une faible contribution. L'étude d'un site chilien indique également une signature très radiogénique. Bien que ces résultats ne soient pas suffisants pour discuter de l'origine précise des masses d'eaux profondes du Pacifique, ni de leur étendue, ils représentent cependant un premier pas vers une meilleure caractérisation des signatures des différentes composantes de ces eaux profondes.
 - ▶ Les analyses des autres sites néritiques n'ont pas la même portée en termes de paléo-océanographie, mais ont néanmoins permis d'augmenter la maille spatiale et temporelle des données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ durant le Crétacé.
-

Partie 4

Evolution de la signature isotopique des eaux profondes dans l'hémisphère sud

Partie 4

Evolution de la signature isotopique des eaux profondes dans l'hémisphère sud

1. Introduction – Résumé

Depuis une dizaine d'années, les reconstitutions paléo-océanographiques du Crétacé fondées sur l'étude de l' $\epsilon_{Nd(t)}$ se focalisent principalement sur l'océan Austral. L'extension de ce domaine océanique, provoqué par l'ouverture du proto-océan Indien et celle de l'Atlantique sud, coïnciderait avec la mise en place d'une nouvelle masse d'eau profonde aux hautes latitudes dans le domaine austral au niveau du sud de l'Atlantique ou du proto-océan Indien, la « *Southern Component Water* » (SCW), durant le Crétacé supérieur. Elle est à la base de nombreuses spéculations relatives à l'époque de son apparition, ainsi qu'à ses modalités de propagation dans les différents bassins de l'océan Austral et de l'Atlantique (Robinson et al., 2010 ; Murphy & Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013). La mise en place d'une ou plusieurs zones de convections aux hautes latitudes australes a été proposée dès la fin de l'Albien ou à la fin du Turonien, mais l'intensification de la SCW et son extension dans l'Atlantique sud et le secteur indien (proto-océan Indien) semble se produire à partir du Campanien. Ces hypothèses se basent sur l'évolution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ durant le Crétacé supérieur, faisant apparaître des baisses simultanées d'environ 2 unités- ϵ pour les différents sites océaniques dans les bassins austraux. L'origine de ces apports en eaux peu radiogéniques semble être située dans le secteur Antarctique de l'océan Austral, du fait de la proximité des cratons antarctiques (Murphy & Thomas, 2012 ; Robinson et al., 2010 ; Robinson & Vance, 2012 ; Murphy & Thomas, 2013).

Il est donc important de documenter précisément la signature isotopique en néodyme de ces bassins afin de pouvoir affiner les différents scénarios de circulation profonde. Cependant, il existe à ce jour encore peu de données de sites océaniques proches de l'Antarctique, malgré les publications très récentes de résultats provenant du site 690, datant de la fin du Campanien au Maastrichtien, et qui n'existaient pas encore au moment où les sites DSDP/ODP avaient été sélectionnés pour cette thèse (Murphy & Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013). Les données disponibles dans l'Atlantique sud proviennent surtout de sites océaniques situés à la périphérie du bassin, ou sur le système Rio Grande Rise-Walvis Ridge formant une chaîne volcanique sous-marine entre la partie nord et la partie sud de l'Atlantique sud (Robinson et al., 2010 ; Robinson & Vance, 2012 ; Murphy & Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013). Les sites du secteur indien sont quant à eux concentrés uniquement sur le Plateau de Kerguelen et autour du plateau d'Exmouth, au large de la côte nord-ouest de l'Australie (Robinson et al., 2010 ; Le Houédec, 2012 ; Murphy & Thomas, 2012 ; Voigt et al., 2013).

Par ailleurs, les études isotopiques du carbone, de l'oxygène, du néodyme, ainsi que des simulations climatiques ont suggéré l'existence de zones de plongement dans le Pacifique nord ou le Pacifique sud, voire les deux, durant le Crétacé supérieur (Barrera et al., 1997 ; Poulsen et al., 2001 ; Otto-Bliesner et al., 2002 ; Thomas, 2004 ; Frank et al., 2005 ; Pucéat et al., 2005a ; Hague et al., 2012). Toutefois, toutes les données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ proviennent du centre du Pacifique, et il n'existe aucun site localisé aux hautes latitudes nord ou sud de l'océan Pacifique permettant de caractériser la signature des zones de plongement potentielles des eaux.

Par ailleurs, des communications auraient pu s'effectuer entre les eaux profondes du Pacifique et de l'Atlantique nord, du fait de l'ouverture du Passage des Caraïbes durant tout le Crétacé. Cependant, la mise en place d'arcs volcaniques et d'archipels émergés durant l'Aptien et le Campanien (Pindell & Kennan, 2009 ; Buchs et al., 2010) complique les scénarios concernant les possibilités de passage des masses d'eaux profondes. Malgré ces incertitudes, et en dépit du fait qu'aucun site n'ait été documenté dans le Passage des Caraïbes, l'influence des eaux profondes du Pacifique sur les bassins de l'Atlantique à travers ce passage a été minimisée ou exclue à partir du Campanien (Martin et al., 2012 ; Robinson & Vance, 2012 ; Voigt et al., 2013).

L'objectif de cette étude est donc d'augmenter la couverture spatiale et temporelle des données de l'hémisphère sud durant le Crétacé supérieur et le Paléocène, en sélectionnant des sites DSDP/ODP situés à des paléo-profondeurs intermédiaires à profondes dans des zones stratégiques, le plus souvent dénuées de données isotopiques en néodyme. C'est le cas du site 152, localisé durant le Crétacé dans le Passage des Caraïbes, ainsi que du site 323 dans les hautes latitudes du sud du Pacifique. A ces deux sites s'ajoutent le site 700, en position centrale au milieu des zones déjà étudiées dans l'Atlantique sud, le site 690 sur Maud Rise, proche de la zone potentielle de production de la SCW, et le site 258 au sud-ouest de l'Australie, entre les Plateaux de Kerguelen et d'Exmouth. Ces résultats font l'objet d'un article en cours de rédaction, intégralement reporté dans la section suivante.

Le tri des sédiments de ces sites océaniques a fourni des échantillons de restes fossiles de poissons et surtout de tests de foraminifères. Pour ces derniers, l'analyse des spectres de terres rares, comprenant à la fois des spectres typiques de l'eau de mer, de carbonates ou d'oxydes, semble indiquer une contribution variable de terres rares provenant d'oxydes authigènes encroûtant les tests et de carbonates de manganèse authigénique précipitant entre les feuillets de calcite lorsque le test est à l'interface eau-sédiments. Dans tous les cas, la signature enregistrée est interprétée comme celle des eaux de fond, ce qui semble confirmé par la bonne concordance entre les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des foraminifères et celles des restes de poissons contemporains. Nos résultats font apparaître des valeurs et des variations d' $\epsilon_{Nd(t)}$ proches entre les sites 258 et 700 durant l'intervalle Turonien-Santonien d'une part (entre -8 et -6 unités- ϵ), et entre les sites 690 et 700 entre la fin du Campanien et le milieu du Paléocène d'autre part (entre -11 et -9 unités- ϵ). Ces nouvelles données sont en bonne adéquation avec celles de la littérature dans l'Atlantique sud et l'Océan Austral. La proximité des valeurs de l'Atlantique sud et du secteur indien suggère une possibilité de communication des eaux intermédiaires à profondes entre ces deux zones dès le Turonien, en dépit de la présence du Plateau de

Kerguelen. Les similitudes entre les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ du site 690 et des autres sites austraux confirmeraient la présence d'une zone de production de la SCW dans le secteur de Maud Rise au moins depuis la seconde partie du Campanien, avec une distribution des eaux profondes produites vers le secteur indien et l'ensemble de l'Atlantique sud, sans obstruction totale par le système Rio Grande Rise-Walvis Ridge. Les résultats des sites 323 sont caractérisés par des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ élevées, entre -6 et -3 unités- ϵ . Ces valeurs relativement radiogéniques pourraient dériver de l'incursion d'eaux profondes produites dans le nord du Pacifique et ayant voyagé jusque dans l'extrême sud de ce bassin. Elles pourraient également refléter la présence d'une zone de production d'eaux profondes produites dans le secteur et influencée par des apports radiogéniques du fait de la présence de terrains volcaniques à proximité de la zone de subduction de la Péninsule Antarctique (Vérard et al., 2012), comme on l'observe pour les terrains à l'érosion actuellement (Fig. 1.5). Le site 152 présente une gamme de valeurs radiogéniques proche de celle du site 323. On observe que les valeurs des échantillons reflétant la signature de l'eau de fond locale sont moins radiogéniques que les valeurs des échantillons détritiques contemporains. Ces observations suggèrent un impact local des apports radiogéniques en provenance des arcs volcaniques des Caraïbes, se dissolvant dans la colonne d'eau, et/ou un apport en eaux moins radiogéniques jusque dans la région des Caraïbes. Dans le deuxième cas, au vu des valeurs peu radiogéniques des sites de l'Atlantique nord comparés à ceux du Pacifique, cela impliquerait un flux d'est vers l'ouest en cas de communication des eaux intermédiaires à travers le Passage des Caraïbes. Par ailleurs, en plus de la décroissance d'environ 2 unités- ϵ dans les bassins de l'Atlantique et de l'Océan austral durant l'intervalle Campanien-Maastrichtien, nos nouvelles valeurs et le jeu de données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ publiées dans la littérature font apparaître à partir de la fin du Maastrichtien une tendance croissante des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ à l'échelle mondiale, coïncidant avec le réchauffement du début du Paléogène.

Le bilan de ces résultats et leurs implications concernant les hypothèses d'évolution de la circulation profonde durant le Crétacé sont développés dans la suite de cette partie.

Evolution of neodymium isotopic signature of seawater in the Southern Hemisphere during the Late Cretaceous: implications for intermediate and deep circulation

Mathieu Moiroud^{a*}, Emmanuelle Pucéat^a, Yannick Donnadiou^b, Germain Bayon^c, Jean-François Deconinck^a,
Silke Voigt^d

^aUMR CNRS 6282 Biogéosciences, Université de Bourgogne, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon, France

^bUMR CEA/CNRS, 1572 Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CE Saclay, Orme des Merisiers, Bât. 701, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

^cDépartement Géosciences Marines, Ifremer, 29280 Plouzané, France

^dInstitute of Geosciences, Goethe-Universität Frankfurt, Altenhöferallee 1, 60439 Frankfurt, Germany

Abstract

Neodymium isotopic compositions (ϵ_{Nd}) have been largely used during the last decades as a tracer of past oceanic circulation, and more recently for the Cretaceous. Despite the growing set of data, the circulation patterns still remain unclear during this period, in particular concerning the connexions between the deep-water masses in the southern Ocean. Communication may have existed between the South Atlantic and the Southern Ocean, with production of deep-waters in this sector. In this study we have generated new ϵ_{Nd} data with samples of fish remains, foraminifera and detrital fraction recovered from DSDP sites 152 (Nicaraguan Rise), 258 (Naturaliste Plateau), 323 (Bellinghausen Abyssal Plain), and ODP sites 690 (Maud Rise) and 700 (East Georgia Basin, South Atlantic). The results primarily points out a close correspondence between the values of sites 258 and 700 from the late Turonian to the early Campanian, and similar variation between sites 690 and 700 from the late Campanian to the Paleocene. The values from site 323 would reflect radiogenic intermediate waters in the southern Pacific, and site 152 also records radiogenic waters in the Caribbean Seaway. Together with a compilation of available ϵ_{Nd} values from the literature, these data confirm the proximity of the isotopic signatures in the Southern Ocean and the South Atlantic during the Late Cretaceous, which could imply a common water mass in these two oceanic basins since ~90 Ma at least. The common decrease of the ϵ_{Nd} values in the South Atlantic and the Southern Ocean would reflect a reduction of Pacific radiogenic waters inflows into these basins, as well as diminished volcanic inputs due to the subsidence of oceanic plateaus and ridges. Since the late Campanian at least, the Antarctic region near Maud Rise would become the main source of less radiogenic deep-waters feeding the SCW, and filling the austral basins. Our new results point out a potential flow of North Atlantic waters to the Pacific through the Caribbean Seaway during the Maastrichtian and the Paleocene. This westward circulation, reducing the Pacific water influence in the Atlantic, could be also responsible of the more uniform, less radiogenic ϵ_{Nd} values in the North Atlantic after 80 Ma. Additionally, the data generated in this study also document the same increasing trend observed in almost every basin during the Maastrichtian and the Paleocene. This similar worldwide pattern suggests a change in the nature of eroded material in the North Pacific, and the redistribution of a more radiogenic signal into the other oceanic basin after the end of the Cretaceous.

Keywords: Cretaceous, neodymium isotopes, oceanic circulation, Southern Ocean

1. Introduction

The radical climate variations affecting the Cretaceous have been extensively documented through paleontological records, isotopic analyses and model simulations (Hallam, 1985; Barron et al., 1995; Huber et al., 1995; Poulsen et al., 2001; Otto-Bliesner et al., 2002; Pucéat et al., 2003; Hay et al., 2008; Craggs et al., 2012). Among the main features of this time period, climate reconstruction have pointed out the extreme

warmth of the Cenomanian-Turonian interval, followed by a long-term cooling during the Late Cretaceous (Huber et al., 1995; Pucéat et al., 2003; Steuber et al., 2005, Friedrich et al., 2012). The Late Cretaceous is also marked by a deepening of the Central Atlantic Gateway, the enlargement of the North and South Atlantic basins, and the first stages of Tethyan Ocean narrowing (Jones et al., 1995; Sewall et al., 2007; Cramer et al., 2009; Friedrich et al., 2012). It has been suggested that these changes in the climate and paleogeography during the Late Cretaceous may have resulted in modifications of the oceanic circulation modes, which may have been in turn linked to the disappearance of the Oceanic Anoxic Events (OAEs) after the Cretaceous (e.g. Robinson et al., 2010; Robinson and Vance, 2012).

In order to track the oceanic circulation patterns and their evolution during the Late Cretaceous, neodymium isotope data have been recently generated for this period of time (e.g. MacLeod et al., 2008; Robinson et al., 2010; Martin et al., 2012; Murphy and Thomas, 2013; Voigt et al., 2013). The neodymium isotopic composition ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, expressed as ϵ_{Nd}) of past seawater, that is typically reconstructed from that of fish remains or authigenic Fe-Mn marine oxides, has proved a useful tool to track oceanic circulation in both modern and ancient oceans (e.g. Frank, 2002; Goldstein and Hemming, 2003; Thomas, 2004; Piotrowski et al., 2008; Robinson et al., 2010). Neodymium from subaerially exposed rocks on the continents is exported to the oceans through weathering and drainage (Piepgras et al., 1979; Goldstein and O'Nions, 1981; Frank, 2002; Tachikawa et al., 2003). Differences in general age and composition (crustal vs. mantellic) of the rocks surrounding the oceanic basins strongly influence the isotopic composition of nearby seawaters, and this signature is exported at depth in the areas of deep-water formation. The Nd residence time in the oceans (~300 to 600 years) (Frank, 2002; Tachikawa et al., 2003; Arsouze et al., 2009) is shorter than the oceanic mixing rate of about 1500 years (Broecker and Peng, 1982). These features give rise to distinct interbasinal heterogeneities in the ϵ_{Nd} values of the water masses, with characteristic Nd isotopic signature derived from the source regions (Piepgras and Wasserburg, 1982). Hence in the modern deep-water circulation, the unradiogenic signature of North Atlantic Deep Water (NADW; $\epsilon_{\text{Nd}} \sim -13.5$ ϵ -units) derives from the contribution of Nd from Archean and Proterozoic continental rocks in northern Canada and Greenland (Piepgras and Wasserburg, 1987; Lacan and Jeandel, 2005a, 2005b). In contrast, the Pacific Ocean has a more radiogenic composition ($\epsilon_{\text{Nd}} = 0$ to -5) reflecting the weathering of island arc material (Piepgras and Jacobsen, 1988; Shimizu et al., 1994; Amakawa et al., 2004, 2009). These distinct signatures are subsequently exported by the deep currents and modified through water masse mixing, as shown in the Southern Ocean where the mingling of Atlantic and Pacific waters by the vigorous Antarctic Circumpolar Current (ACC) generates intermediate values ($\epsilon_{\text{Nd}} \sim -9$) (Piepgras and Wasserburg, 1982; Jeandel, 1993; Rickli et al., 2009; Carter et al., 2012).

Despite the growing set of paleoceanographic data recently published, the deep-water circulation modes and their evolution during the Cretaceous period still remain disputed (e.g. Frank et al., 2005; MacLeod et al., 2008, 2011; Friedrich et al., 2012; Martin et al., 2012; Murphy and Thomas, 2012; Robinson et al., 2010; Robinson and Vance, 2012; Murphy and Thomas, 2013; Voigt et al., 2013). During the late

Cretaceous a long-term decrease in intermediate and deep-water $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ was depicted at different sites of the Southern Ocean, the South Atlantic and the North Atlantic, from values of $\sim -5/-7$ ϵ -units in the Turonian-Santonian interval to $\sim -8/-10$ ϵ -units in the Campanian-Turonian interval. This decreasing trend has been interpreted to reflect the initiation or intensification of deep-water production in the southern Atlantic or Indian Ocean (the Southern Component Water, or SCW), associated to better communications between oceanic basins due to the subsidence of tectonic barriers and a more vigorous oceanic circulation (Robinson et al., 2010; Robinson and Vance, 2012; Murphy and Thomas, 2013; Voigt et al., 2013). Alternatively, initiation or intensification of unradiogenic deep-water production in the northern Atlantic has also been proposed to explain the observed Nd isotope trends (MacLeod et al., 2011; Martin et al., 2012). Amongst other potential sources of deep-waters in the Late Cretaceous and Paleogene, the North and South Pacific areas have also been proposed in different study based on Nd isotope data and on model simulations (Thomas, 2004; Frank et al., 2005; Hague et al., 2012; Murphy and Thomas, 2012). Additionally, water sinking to abyssal depth has been suggested to occur in the equatorial Atlantic near Demerara Rise during most of the Late Cretaceous based on neodymium isotopes studies (MacLeod et al., 2008; 2011).

Therefore, there is still no consensus on the origin of the deep-waters filling the different oceanic basins and the circulation changes during the Late Cretaceous. Part of these uncertainties arises from the still insufficient spatial distribution of deep-water Nd isotopic data in the South Atlantic and Indian Ocean, and the lack of data in the southern Pacific that has been suggested as a potential area of deep-water production. Key passages like the Caribbean Seaway, potentially linking the North Atlantic and Pacific Oceans, are also devoid of Cretaceous ϵ_{Nd} data (Thomas et al., 2003).

Here we present Early Turonian to late Paleocene (~ 93 to 58 Ma) new Nd isotope records extracted from fish debris and leaching from foraminifera tests recovered from Deep Sea Drilling Project (DSDP) and Oceanic Drilling Project (ODP) cores to reconstruct the Nd isotope signature of Late Cretaceous intermediate to deep-water masses in the South Hemisphere and in the Caribbean Seaway. We targeted sites in the South Atlantic and Indian oceans (DSDP site 258 and ODP sites 690 and 700) in order to further investigate the extension of the SCW and the communications between these oceanic basins during the Late Cretaceous, and to discuss the possible influence of oceanic barriers such as the Walvis Ridge-Rio Grange Rise system on deep-water circulation. A site from the southern Pacific (site 323) was also documented to provide the first ϵ_{Nd} data from this area of potential deep-water production. Finally a site in the Caribbean region (site 152) has been selected in order to track the water exchanges between the North Atlantic and Pacific oceans. These results are then compared to published ϵ_{Nd} data from the literature.

2. Site selection and description

For all sites, the age models are presented in the Supplementary Information. DSDP Leg 15 Hole 152 is located on the lower flanks of the Nicaragua Rise, and was drilled at a modern depth of 3899 m (Fig. 1). The good preservation of calcareous fossils suggests that the sediments at Site 152 at a bathyal depth that lays well above the calcium carbonate compensation depth (CCD). The samples were collected in the interval between 204.51 and 453.91 m below sea floor (mbsf) (core sections 6-3/50-52 cm to 21-1/90-92 cm), consisting in white micritic chalk (Edgar et al., 1973). These sediments are rich in foraminifera and nannofossils and indicate late Campanian to Paleocene ages (Hay and Beaudry, 1973; Premoli Silva and Bolli, 1973). Though volcanic ash beds are persistent throughout this hole, our samples were carefully selected outside these levels.

DSDP Leg 26 Hole 258 is located on the northern flank of the Naturalist Plateau, the westward extension of the continental margin of southwestern Australia, at a modern depth of 2793 m. Palaeontological observations indicate similar paleo-water depth, in the 2500-3000 m range, within or above the CCD during the beginning of the Late Cretaceous in a pelagic environment (Davies et al., 1974). The samples were collected in the interval between 125.51 and 255.40 mbsf (core sections 5-2/50-52 cm to 13-2/39.5-41.5 cm). The lithology consists of monotonous greyish chalk encompassing the first half of the Upper Cretaceous, with micrite embedding well-preserved Early Santonian foraminifera in the upper part of the hole (above core 10), much richer in coccolith beneath with fewer, poorly preserved foraminifera dated from the Turonian to the Coniacian. More recent Upper Cretaceous sediments are missing due to an important hiatus until the Upper Miocene. Precise age estimates are difficult due to the low diversity of foraminifera species and the scarcity of index form on the considered interval, though nannofossil biozones were better constrained (Davies et al., 1974; Thierstein, 1974).

DSDP Leg 35 Hole 323 lies at modern depth of 5004 m on the Bellingshausen Abyssal Plain, north of the base of the Antarctic continental rise. Our samples were collected in the interval between 663.21 and 700.11 mbsf (core sections 15-6/70-72 cm to 18-5/110-112m cm). The considered interval contains yellow to brown pelagic clay bearing nannofossils and arenaceous foraminifera, suggesting a quiet and deep environment below the CCD, at bathyal depths (Hollister et al., 1976). Age estimates derived from nannofossil biostratigraphic data indicate Maastrichtian to early Paleocene ages for our samples (Haq, 1976; Weaver et al., 1976).

ODP Leg 113 Hole 690C was drilled at 2914 m below sea level on the southwestern flank of Maud Rise, a volcanic ridge in the eastern Weddell Sea. Shallower conditions were estimated for the Late Cretaceous, with lower to mid-bathyal depth (~1000-2000 m) in a pelagic, open-ocean environment (Barker et al., 1988). The samples analysed for this study were chosen between 204.41 and 315.81 mbsf (core sections 11-1/20-22 cm to 22-3/70-72 cm). This interval corresponds to nannofossil ooze-bearing chalk with

addition of terrigenous sediments and volcanic glass, with Campanian to Maastrichtian muddy chalk and calcareous mudstone (281.10 to 317.00 mbsf), Maastrichtian muddy nannofossil ooze with foraminifera (252.50 to 281.10), and a domination of nannofossils over foraminifera in the upper part attributed to the Maastrichtian and the Paleocene (177.30 to 252.50 mbsf). Age estimates derive from magnetostratigraphic studies and detailed biostratigraphy, due to high nannofossil and foraminifera content (Barker et al., 1988; Hamilton, 1990; Huber, 1990).

ODP Leg 114 Hole 700B is located on the northeastern slope of the Northeast Georgia Rise, in the western region of the East Georgia Basin (South Atlantic), at a modern depth of 3601 m. Paleo-depth estimates are comprised between 1500 to 2500 m for the Late Cretaceous (Ciesielski et al., 1988). Our samples were selected between 276.80 and 480.22 mbsf (core sections 30-1/79-80 cm to 54-1/71-72.5 cm), within an interval mainly composed of chalk and limestone (Ciesielski et al., 1988). The lower unit consists of alternating micritic limestone and clayey limestone attributed to the Turonian-Campanian, with occurrence of layers enriched in volcanic ash (441.5 to 489.0 mbsf), albeit our samples were not taken in these particular levels. The following Campanian-Maastrichtian sediments display the same lithology without volcanoclastic layers (359.0 to 441.5 mbsf). An important hiatus, up to 9 Ma, affects most of the Campanian. Nannofossil-bearing micritic limestone (319.0 to 359 mbsf) has been attributed to the Maastrichtian-early Paleocene. Above this unit, the lithology of the Paleocene sediments becomes a nannofossil-bearing micritic indurated chalk (228.50 to 319.0 mbsf). Age estimates were based on biostratigraphic and paleomagnetic data (Ciesielski et al., 1988; Huber, 1991).

3. Material and analytical methods

For each sample, several cm³ of bulk sediment were briefly soaked and agitated in distilled water, and then washed and sieved. Foraminifera tests and fish remains were handpicked from the >63 µm fraction under a binocular microscope. A total of 10 samples of foraminifera and 2 samples of fish debris have been recovered for site 152; 2 samples of foraminifera and 4 samples of fish debris for site 258; 19 samples of foraminifera and 2 samples of fish debris for site 690; and 10 samples of foraminifera for the site 700. For all foraminifera samples, only individuals with hyaline calcareous test were selected. They mostly belong to planktonic genera (*Globotruncana* spp., *Globigerina* spp. and *Heterohelix* spp.) although some benthic foraminifera tests (mainly *Gyroidinoides* spp., *Neoeponides* spp. and *Praebulimina* spp.) were additionally picked in samples with low planktonic foraminifera content. These samples are identified in Tables 1 and 2 by an asterisk. When possible, both foraminifera and fish remains were extracted from the same samples of sieved sediments to compare the Nd isotope signal inferred from both materials. In addition, 6 samples of bulk rock were selected for sites 152, 8 samples for site 690, and 2 for site 700, to analyse the Nd isotopic signature of the detrital fraction.

The fish debris were subsequently washed and sonicated in distilled water to remove potential clay particles. No reductive/oxidative procedure was performed, as previous studies have showed that rigorously oxidative/reductive cleaned and uncleaned fish debris yield very close Nd isotope signature (Martin et al., 2010; Hague et al., 2012). Fish remains were subsequently dissolved in twice-suboiled 12M HCl. The foraminifera samples were dissolved at room temperature using a mixed 0.05M hydroxylamine hydrochloride (HH) and 15% v/v acetic acid (AA) solution, after a procedure adapted from Bayon et al. (2002), and are referred to as “foraminifera HH-extraction” from here on.

In order to analyse the detrital fraction, bulk rock samples were decarbonated with 2% acetic acid. For some samples, identified by the mention ‘HH’ in Table 2, a solution of 15% AA and 1M HH under agitation has been used instead. Alkaline fusion was then realised on the residues after adjunction of sodium peroxide (Na_2O_2) and sodium hydroxide (NaOH) by heating at 650°C during 12 min, following the protocol published in Bayon et al. (2009). The co-precipitation in basic solution of Fe-oxides absorbing the REE from the residue fraction occurs by addition of distilled water. The solution is subsequently centrifuged, rinsed with distilled water after removal of the supernatant, and dried. The residue is ultimately dissolved in 4M HCl.

Aliquots of dissolved foraminifera, dissolved fish debris and alkaline fusion residue solutions were used to determine REE abundances. The solutions were analysed on an Element2 inductively coupled plasma sector field mass spectrometer (ICP-SFMS) at the Pôle Spectrométrie Océan (PSO, Brest, France). The analyses were performed with low-resolution mode but corrected from oxide and hydroxide interferences by analysing de-ionized (Milli-Q) water and reference solutions of Ba+Ce, Pr+Nd and Sm+Gd+Tb (Barrat et al., 1996; Bayon et al., 2009). Sample elemental concentrations were calculated using the Tm spike addition method (Barrat et al., 1996; Bayon et al., 2009). The sample analyses were calibrated against an unspiked BHVO-2 reference solution. Analysis of the reference solution was run every three samples to prevent instrumental drift. Elemental concentrations were then calculated using the sample masses and the amount of Tm spike added. The results of the REE analyses are reported on Table 2.

The neodymium content of all the samples was extracted following a modified version of the method developed by Pin and Zalduegi (1997). The remaining solution of leached foraminifera, dissolved fish debris and alkaline fusion residues were placed in a first set of columns (20 mL) packed with Bio-Rad AG50W-X8 resin. The Fe content was removed by washing of the columns with 4M HCl. The elution of the rare earth elements (REE) was performed with progressive adjunction of 6M HNO_3 . The solutions were subsequently transferred in a second set of columns (2 mL) containing Ln resin (Eichrom), where the Nd content was eluted with 0.25M HCl. Nd isotope measurements were performed at the PSO (Brest, France) on a Neptune multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS, Thermo Fisher Scientific). Nd isotope ratios were corrected for mass discrimination by normalising to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ using an exponential law. The corrected isotopic ratios were normalized to $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$ for the JNdi-1 Nd standard (Tanaka et al., 2000). Analyses of the La Jolla Nd standard gave $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of $0.511862 \pm$

0.000019 (2 s.d., $n = 21$), which corresponds to an external reproducibility of ~ 0.37 ϵ -units. Columns Nd blanks were typically less than 80 pg and hence negligible relative to the Nd signals measured in this study. All $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ values analysed on the MC-ICP-MS are reported on Table 1. The Nd isotopic ratios are expressed with the epsilon notation ($\epsilon_{\text{Nd}} = [(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$) corrected for the radioactive decay of ^{147}Sm to ^{143}Nd using the Nd and Sm concentrations determined for the same samples ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = \text{Sm}/\text{Nd} \times 0.6049$), the absolute age (t) of the studied sedimentary units, and the ^{147}Sm radioactive decay constant λ (6.54×10^{-12} ; Lugmair and Marti, 1977). The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios measured in the samples were corrected for post-sedimentation decay of ^{147}Sm using their measured present-day values and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios. The CHUR (CHondritic Uniform Reservoir) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio was corrected using a present-day value of 0.512630 and a $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.1960 (Bouvier et al., 2008). Age estimates (t) of the samples were calculated using stratigraphical models for each site, with published biostratigraphic/magnetostratigraphic data as tie-points and corresponding numerical ages from the GTS2012 (Gradstein et al., 2012). Details of the age model calculations are given in the Supplementary information.

X-ray powder diffraction (XRD) were performed on the bulk sediments samples analysed in this work for their ϵ_{Nd} and REE patterns, in order to characterise the mineralogical composition of their detrital fraction at sites 152, 690 and 700. The clay assemblage was also determined by XRD on oriented mounts of non-calcareous clay-sized particles (see Supplementary information for details on procedures and results). These analyses reveal a dominance of authigenic smectite and clinoptilolite derived from the volcanic inputs.

4. Results

4.1. REE spectra

REE concentrations for HH-extractions of foraminifera are quite low, typically in the 0.1 ppm up to few ten of ppm range. Residue fractions present sensibly higher concentration in REEs. Fish debris yield the highest REE concentrations, which can reach several thousands of ppm (Table 2). For the construction of REE spectra, the REE concentrations of the foraminifera HH-extraction, fish remain and residue samples were normalised to Post-Archean Australian Shale (PAAS; Taylor and McLennan, 1985; Fig. 4).

At all sites, the fish debris samples present a REE spectra with an enrichment in middle rare earth elements (MREEs) and a negative cerium (Ce) anomaly. At site 152 and 700, HH-extractions of foraminifera display a REE spectra enriched in heavy rare earth elements (HREE), with a pronounced negative Ce anomaly at site 152, and a weaker anomaly at site 700. At sites 258 and 690, HH-extractions of foraminifera display REE spectra that are either characterised by an enrichment in HREE or in MREE, with a pronounced negative Ce anomaly at site 258 and a weaker or absent Ce anomaly at site 690. Detrital fraction samples are

characterised by moderately MREE-enriched to moderately HREE-enriched spectra at site 152, and only MREE-enriched spectra at site 690.

4.2. Neodymium isotopes

The samples from sites 152 and 323 exhibit the most radiogenic $\epsilon_{Nd(t)}$ values, ranging from ~ -3 to -5.5 ϵ -units for site 325, and from ~ -2 to ~ -6 for site 152 (Fig. 2). The $\epsilon_{Nd(t)}$ values of the two fish debris samples from site 152 are close to that of coeval foraminifera HH-extractions. The $\epsilon_{Nd(t)}$ values of both materials seem to increase from values around -6 to -5 ϵ -units during the Maastrichtian to values up to about -3.2 ϵ -units in the Danian, before decreasing down to 5.1 ϵ -units in the Thanecian, although this is based on one value only (Fig. 2). $\epsilon_{Nd(t)}$ values of the residue fraction follow the same trend than that defined by fish and foraminifera HH-extraction, with values offset by about 1.5 ϵ -units toward more radiogenic values (Fig. 2). Conversely, the fish debris $\epsilon_{Nd(t)}$ values from site 323 seem to show a decreasing trend from ~ -3 to -5.5 ϵ -units from the beginning of the Maastrichtian to the Danian, although this trend should be considered with caution as it is based on 3 values only.

At site 258, the $\epsilon_{Nd(t)}$ values of the fish remain samples are comprised between ~ -9 and -7 ϵ -units. The foraminifera HH-extraction $\epsilon_{Nd(t)}$ values are similar to those of fish remains from the same sediment sample, with small differences (0.2 and 0.4 ϵ -units) toward less radiogenic values.

The foraminifera HH-extractions at site 690 yield more unradiogenic ϵ_{Nd} values from ~ -11.5 to -8.5 ϵ -units. Most of the HH-extractions of foraminifera yield values in the -9.7 to -10.7 range for the Campanian and Maastrichtian, although two samples exhibit more unradiogenic values of -11.2 and -11.6 . The Paleocene samples tend to display more radiogenic values ranging from -8.6 to -9.3 ϵ -units, with the exception of one sample that exhibit an unradiogenic value of -10.7 ϵ -units. The $\epsilon_{Nd(t)}$ values of the two fish remain samples display slightly more radiogenic values than coeval foraminifera HH-extractions, with differences of $+0.42$ and $+0.70$ ϵ -units. The detrital fraction values exhibit more radiogenic values than corresponding foraminifera HH-extractions by ~ 1 to 1.5 ϵ -units except for one of the Campanian samples that presents almost identical values. Similarly to the fish and foraminifera HH-extraction samples, the residues display more radiogenic values in the Paleocene than during the Campanian-Maastrichtian.

At site 700, the foraminifera HH-extractions exhibit $\epsilon_{Nd(t)}$ values comprised between ~ -9 and -6.5 ϵ -units. They define a decrease during the late Cretaceous, from values in the range of -6.5 to -8 ϵ -units in the Coniacian-Santonian interval down to minimum values of -9.1 in the early Maastrichtian. An increase of Nd isotope values is then recorded by foraminifera HH-extractions with values reaching ~ -7 ϵ -units in the Danian. A data from the Selandian then presents a lower value of -8.3 ϵ -units.

5. Discussion

5.1. Significance of the Nd isotope signal of the different fractions

The shale-normalised ratios HREE/LREE and MREE/MREE* were established for a more objective comparison of the REE spectra from this study to data from literature. HREE/LREE represents the ratio between the sum of the PAAS-normalised concentrations of Tm, Yb, and Lu (HREE) and La, Pr, and Nd (LREE); MREE/MREE* stands for the ratio of MREE the sum of the concentrations of Gd, Tb, and Dy on MREE* the average of HREE and LREE (Martin et al., 2010, modified from Haley et al., 2004) (Fig. 4 and Table 2). Because Tm was used as a spike for REE concentration and was not measured in this work, (Tm)N concentrations were estimated as (Er+Yb)N/2. The MREE/MREE* ratio allows quantification of the extent of MREE bulge in REE patterns, and HREE/LREE the quantification of the HREE enrichment over LREE.

The REE spectra of the fish remains analysed in this study, that display an enrichment in MREE and a negative Ce anomaly, are typical of the spectra established from marine biogenic apatite recovered from deep-sea environments (Martin et al., 2010) and their shale-normalised ratios plot in the domain defined by previously published fish remains REE data (Fig. 4). Importantly, they present MREE/MREE* ratio much lower than those of 'bell-shaped' REE spectra of Triassic fish remains and Devonian conodonts that are systematically above 4 (Fig. 4) and that have been interpreted to reflect the impact of late diagenesis (Reynard et al., 1999). This argues for a good preservation of the initial REE signal of fish remains analysed in this study. Fish remains have been shown to integrate the Nd isotope composition of bottom seawater without fractionation, during an early diagenesis at the sediment-water interface (Bernat, 1975; Wright et al., 1984; Shaw and Wasserburg, 1985; Martin and Haley, 2000; Martin and Scher, 2004). As a result, we interpret thereafter the Nd isotope signal of the fish remains analysed in this study as reflecting the Nd isotope composition of bottom seawater.

Planktonic foraminifera have been used in several studies to reconstruct the Nd isotope composition of bottom waters, and present the advantage of reducing potential silicate contamination problems that could be associated in some case with bulk sediment leaches. In our study the HH-extraction of foraminifera display REE patterns either enriched in MREE with REE spectra resembling that of Fe-Mn oxides (Fig. 3; Bayon et al., 2004), or in HREE with REE spectra resembling that of seawater and carbonates, as extracted for instance from acetic acid leaches of bulk sediments (Fig. 4; Martin et al., 2010). It has been demonstrated that authigenic oxides play a significant role as a Nd carrier in planktonic foraminifera (Roberts et al., 2010; Elmore et al., 2011; Roberts et al., 2012; Tachikawa et al., 2013). Roberts et al. (2012) showed that (i) ~80% of the Nd in planktonic foraminifera from plankton tows and sediment traps is associated to authigenic metal oxides and organic matter, (ii) Nd isotope ratios underwent partial reequilibration with ambient water as these phases remineralise during the fall of the tests through the water column, and (iii) REE concentrations of planktonic foraminifera increases by up to 10-fold at the sediment-water interface, acquiring an isotopic

signature of bottom water. Importantly, these authors have demonstrated that the formation of both authigenic oxides and authigenic micro-scale MnCO_3 precipitates between the inner layers of calcite at or near the sediment-water interface contribute significantly to elevated REE concentrations in foraminifera, with a relative proportion depending on pore-water oxygen concentration. As HH leaching both extracts the Nd signal of oxides and of carbonates of foraminifera, a variable proportion of these two phases in the foraminifera tests analysed in this study may explain the occurrence of the two types of REE spectra observed in our foraminifera HH-extractions. MREE-enriched spectra may occur when the REE signal is mostly carried by oxides, and HREE-enriched spectra when the REE signal is mostly carried by MnCO_3 precipitates. Fe-Mn oxide coatings have been repeatedly shown to record the Nd isotope signature of bottom waters at the sediment-water interface (e.g. Rutberg et al., 2000; Piotrowski et al., 2004; Gutjahr et al., 2007; Bayon et al., 2004; Martin et al., 2010; Roberts et al., 2010; Roberts et al., 2012), and it has been inferred by Roberts et al. (2012) that despite recording a pore-water Nd isotope signature, potential smearing effects on MnCO_3 signal are no greater than the effect of bioturbation, and that this phase also recorded a bottom-water signal.

Another possibility is that the protocol of HH-extraction we performed on the foraminifera samples is too gentle and results sometimes on dissolution of foraminifera calcite and potential MnCO_3 precipitates but on incomplete dissolution of oxide coatings. It can be seen on Figure 4 that REE concentrations tend to be lower in the samples yielding a HREE-enriched spectra than in those yielding a MREE-enriched spectra, which would tend to support this hypothesis. In their study, Martin et al. (2010) showed that an acetic acid leach of bulk sediments only remove the carbonate fraction, producing a HREE-enriched spectra typical of carbonates and of seawater, similarly to our samples (Fig. 3-F). They indicated that such samples record the same deep-water Nd isotope values than that of fish teeth extracted from the same sediments, except for one sample with a very low carbonate amount (less than 1% CaCO_3). The reason for this similarity is not clear, but considering the results of Roberts et al. (2012), it may be linked to a Nd integration in authigenic MnCO_3 precipitates. Therefore we argue here that the Nd isotope signal of the foraminifera HH-extractions performed in our study should reflect that of bottom seawater, for the samples yielding a MREE-enriched spectra as well as those yielding HREE-enriched spectra. This is further supported by the relatively good agreement between the Nd isotope values of fish remains and HH-extraction of foraminifera analysed at the different sites in this study (Fig. 2).

The residue samples do not present a flat, shale-like REE pattern, but display patterns close to that of our fish remain samples and MREE-enriched foraminifera HH-extraction, with negative Ce-anomalies and a bulge in MREE (Fig. 3-F and Fig. 4-D). Such characteristics preclude a pure detrital origin. Similar residue REE patterns presenting a negative Ce anomaly and a MREE enrichment have already been observed in samples from ODP cores (Martin et al., 2010; Fig. 3-F). Such patterns have been interpreted as incomplete removal of the authigenic oxide phase by the leaching procedures (Martin et al., 2010). Part of our residue samples has not undergone HH leaching but only a decarbonation, and these samples are therefore likely to

represent a mix of detrital and Fe-Mn oxide fractions. More surprising are the results from the samples that underwent a decarbonation followed by an HH-leach, that present REE patterns that are not distinguishable from that of the sediments that have been decarbonated only (Fig. 3-C). Application of a HH-leach too gentle to completely remove the oxides in the residue cannot be excluded. However, if these MREE-enriched spectra arise from a dominance of REE present in the residue oxides over the REE present in the purely detrital fraction, we would have expected to observe a substantial difference between the REE spectra of the residues that have undergone the HH-leach and those which have not.

An alternative explanation involves the presence of other authigenic minerals resistant to the decarbonation and to the HH leach, like neo-formed clay minerals and zeolites which can record REE patterns different from that of detrital shales (Chamley and Bonnot-Courtois, 1981; Dubinin, 2004; Karpoff et al., 2007; Fig. 3-F). Chamley and Bonnot-Courtois (1981) showed that authigenic clay minerals originating from the alteration of volcanic material were characterized by depletion in LREE or enrichment in MREE, and a negative Ce anomaly likely traducing the imprint of seawater (Fig. 3-F). The results of Karpoff et al. (2007) confirmed that authigenic clinoptilolite from residue of decarbonated sediments may also produce REE spectra with MREE enrichment and a negative Ce anomaly (Fig. 3-F). XRD analyses show the abundant presence of authigenic smectite in the decarbonated fraction of bulk rock samples together with clinoptilolite (Supplementary Material). Thus authigenic clay minerals and zeolites may contribute significantly to the REE pattern and Nd isotope composition of the residues analysed in this study. These authigenic minerals form at the sediment-water interface, in contact with bottom waters and may partly integrate the signature of bottom waters, or those of surrounding oxides by exchanges processes in the sediment (Chamley and Bonnot-Courtois, 1981; Dubinin, 2004). As a result, we consider here that independently of the origin of the MREE-enriched REE patterns recorded in the residue fraction in this work, which can arise from remaining oxides or authigenic minerals, our residue fraction samples are likely to have recorded a mixed Nd isotope signal between a pure detrital composition and a bottom water composition. This is supported by the slightly higher $\epsilon_{Nd(t)}$ values yielded by our residue at site 690 compared to those previously published, and the range defined for the deep-water $\epsilon_{Nd(t)}$ values (Fig. 5).

For site 690, our Late Cretaceous fish remains and HH-extraction of foraminifera $\epsilon_{Nd(t)}$ data plot within the range defined by recently published deep-water Nd isotope data (Voigt et al., 2013; Murphy and Thomas, 2013) with the exception of two samples yielding a more negative Nd isotope composition, below -11 ϵ -units (-11.6 and -11.2) (Fig. 5.). This discrepancy may arise from the measures, as these two samples present a quite high analytical uncertainty on ϵ_{Nd} ($2\sigma = 0.4$), and as the second measurement for sample 690-24 yield a higher $\epsilon_{Nd(t)}$ value of 10.5 ϵ -units that is within the range defined by previously published data. It seems to us unlikely that these negative values could arise from a contamination by detrital material remaining within the foraminifera tests, as the Nd isotope composition of detrital material for this site that has been published (Murphy and Thomas, 2013; Voigt et al., 2013) yield higher Nd isotope values (in the -10 to -11.2 range). Our residue values for this site tend to yield slightly higher $\epsilon_{Nd(t)}$ values than those

previously published and in the range defined by deep-water $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values. As specified above, the residue fraction that we analysed here hosts neoformed clay and other authigenic minerals seemingly impervious to our leaching procedures, therefore we hypothesise that the residue samples measured in this work are likely to have recorded a mixed pure detrital/deep-water signal at site 690.

5.2. Implications for the Late Cretaceous deep-water circulation in the Southern Ocean

These last few years have seen an increasing number of publications focused on Nd isotopes, leading to an improvement of the spatial and temporal coverage of $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ data for the Late Cretaceous (Robinson and Vance, 2012; Murphy and Thomas, 2012; 2013; Voigt et al., 2013). Different scenarios have been built to interpret the data sets, which have constantly been refined to integrate the latest data from additional deep-sea sites.

Our new bottom water $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values from sites 258 and 700 lay well within the range and trend defined by the data already published for the Indian sector and southern Atlantic during the Late Cretaceous (Fig. 6). In the Turonian-Santonian interval, the relatively radiogenic values at deep site 258 (~ -7 to ~ -8.5 ϵ -units) are very similar to those inferred for sites 1135, 1138, 763 and 765 also situated in the proto-Indian Ocean, although at the lower end of the slightly more radiogenic values of site 766, yet located at equivalent paleodepth. Prior to the Campanian, the Nd isotope values and trends of site 1138 located in the proto-Indian Ocean are close to those of site 361 (~ -6 to -5 ϵ -units) situated in the South Atlantic, near the southernmost part of Africa (Cape Basin). It has been suggested that this similarity could reflect the existence of a common deep-water mass bathing the Indian sector at the west of the Kerguelen Plateau and the eastern part of the South Atlantic sector (Murphy and Thomas, 2012). The other sites on the eastern side of the Plateau, showing slightly less radiogenic $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values (~ -8 to -6 ϵ -units), would have been bathed by a distinct deep-water mass hypothetically sourced between India, Antarctica and the Kerguelen Plateau (Murphy and Thomas, 2013). The more radiogenic $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values recorded at site 511 (~ -5), in the western South Atlantic sector south to the Rio Grande Rise-Walvis Ridge system, have been interpreted to arise from the existence of another intermediate water mass sourced in a different region of the Southern Ocean, possibly near the modern Weddell Sea (Murphy and Thomas, 2012; 2013) (Fig. 6). Reversely, our new data from sites 258 and 700 support the idea of a common water mass bathing the Proto-Indian and southern Atlantic sites, and extend the spatial distribution of this water mass westward, at least to site 700.

The $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ data of deep- and intermediate water from sites located north of the Rio Grande-Walvis Ridge complex recorded at site 530 are very similar to the values recorded by sites 700 and 361 south of this complex before 80 Ma (~ -8 to -6), with the exception of a radiogenic excursion (up to -1ϵ -units) which occurred during the early Campanian, and was interpreted as the consequence of local volcanic inputs (Murphy and Thomas, 2013) (Fig. 6). Yet this similarity could be coincidental, as the system was still at very shallow depth, and the circulation of intermediate or deep-water masses across the system was unlikely

before the Campanian. The Rio Grande-Walvis Ridge complex would have likely prevented the incursion of southern deep-waters in the northern part of the South Atlantic during the mid-Cretaceous, as already highlighted in previous publications (Frank and Arthur, 1999; Murphy and Thomas, 2013; Voigt et al., 2013).

More generally, the compilation of the $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values of the southern South Atlantic and the Indian sector display a range of 2-3 ε -units, from ~ -8 to -5 , before 80 Ma (Fig. 6). This range does not appear especially broader than that of the values after 80 Ma (~ -11 to -8), which was interpreted as reflecting a common water mass, the Southern Component Water (or SCW) (Robinson et al., 2010; Robienson and Vance, 2012; Murphy and Thomas, 2013). Moreover, our new data document overlapping $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values between the South Atlantic and the Indian sector. These observations are not incompatible with but do not require the existence of multiples local water masses generated in different locations filling the austral basins, and we feel that an alternative interpretation would be the existence of a common water mass extending from intermediate to abyssal depth in these regions prior to the Campanian, since the Turonian at least. However, this view implies a possibility of communication between the southern Atlantic and the eastern Indian sector, which may be managed by a passage across the still shallow Kerguelen Plateau. Murphy and Thomas (2012) have suggested a partial isolation of the Indian sector by the Kerguelen Plateau, preventing massive incursion of the SCW in this basin until the early Campanian at least. The formation of the southern portion of Kerguelen Plateau occurred during the Albian (from ~ -115 to -101 Ma) and reached the surface during ~ -11 to 20 Ma before drowning due to thermal subsidence of the Plateau (Coffin, 1992; Whitechurch et al., 1992), so a large part of the southern portion was already below sea level by the Turonian, albeit not have very deep. In present day, a substantial gap, namely the Princess Elizabeth Trough, can be observed between eastern Antarctica and Southern Kerguelen Plateau. This trough can reach depths lower than 2000 m with respect to the shallower portions of the Southern Kerguelen Plateau. Therefore, intermediate to deep-water masses from the Atlantic sector may have reached the Indian sector before the Campanian thanks to this southern trough if it was deep enough at that time (Sewall et al., 2007; Ali and Aitchison, 2009).

Despite the possibility of a common water mass, local differences in $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values and trends may have arisen from local particle-seawater exchanges. In their studies, Robinson et al. (2010) and Robinson and Vance (2012) have proposed that before 80 Ma, the radiogenic $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values (~ -8 to -5 ε -units) of the South Atlantic and Southern Ocean were related to large inputs of volcanic particles in the water masses (Fig. 6). Thus detrital or volcanogenic particles may have partially imprinted the original composition of the deep-water mass arriving on the sites, which would explain slight differences of signature between the sites across the southern basins highlighted by Murphy and Thomas (2013). However, the source of this common water mass remains speculative, but would certainly be located at the high latitudes of the Atlantic or Indian sectors.

After the Santonian, our Nd isotope values recorded at site 700 follow the general decreasing trend recorded by other Atlantic and Proto-Indian sites, and reach more unradiogenic $\epsilon_{Nd(t)}$ values of ~ -8.9 ϵ -units, in the same range than that defined at other South Atlantic and Proto-Indian sites (Robinson et al., 2012; Murphy and Thomas, 2013) (Fig. 6). For site 690, our Campanian and Maastrichtian fish remains and HH-extraction of foraminifera $\epsilon_{Nd(t)}$ data also plot within the range defined by recently published deep-water Nd isotope data (Voigt et al., 2013; Murphy and Thomas, 2013), with the exception of two samples yielding a more negative Nd isotope composition, below -11 ϵ -units (-11.6 and -11.2) (Fig. 5.). This discrepancy may arise from our measures, as these two samples present quite high analytical uncertainties on the ϵ_{Nd} values ($2\sigma = 0.4$). Also, the duplicate of one of these two samples (sample 690-24) yields a higher $\epsilon_{Nd(t)}$ value of 10.5 ϵ -units, which is within the range defined by previously published data. It seems unlikely that these more negative values could arise from a contamination by detrital material remaining within the foraminifera tests, due to the higher Nd isotope values (in the -10 to -11.2 range) of the detrital material previously published for this site (Murphy and Thomas, 2013; Voigt et al., 2013).

The difference recorded between the Nd isotope values at deep sites 361 and 530 (~ 1 ϵ -unit) on either side of the Rio Grande-Walvis Ridge system may indicate these ridges prevented deep waters produced in the southern Atlantic or Indian Ocean to be conveyed north of the system. By the end of the Campanian, the $\epsilon_{Nd(t)}$ values at sites 530 converge with that of the sites in the southern South Atlantic and Indian sector (~ -10 to -8), indicating a possibility that the SCW was able to flow north of the Rio Grande-Walvis Ridge system (Murphy and Thomas (2013). Frank and Arthur (1999) proposed that this barrier was largely closed to deep-water flow until the Maastrichtian, but similarly do not exclude that a pathway must have existed through the Rio Grande Rise during the Campanian. Voigt et al. (2013) also suggest that the system was an effective barrier until the latest Cretaceous. They argued that radiogenic values at site 525 (~ -5 to -2 ϵ -units), located on top of Walvis Ridge, would have imprinted any water mass flowing over the ridge. However, Murphy and Thomas (2013) investigated site 357 on the northern flank of the Rio Grande Rise, which was located at intermediate paleo-depth (~ 1600 - 1400 m) during the late Campanian-Maastrichtian interval, similarly to site 525 (Barker, 1983). They showed that the less radiogenic $\epsilon_{Nd(t)}$ values of site 357 (~ -11 to -9), are in the range of those of the basins south of the Rio Grande-Walvis Ridge system for the latest Campanian to Maastrichtian interval (Fig. 6), suggesting that the SCW may have acceded to the regions north of the Rio Grande-Walvis Ridge system through the deepest part of the Rio Grande Rise, which does not require these waters to flow over Walvis Ridge.

5.3. Origin of the $\epsilon_{Nd(t)}$ values common decreasing trend during the Campanian

In their studies, Robinson et al. (2010) and Robinson and Vance (2012) proposed that the convergence of the $\epsilon_{Nd(t)}$ values and the common decreasing trend of ~ 2 ϵ -values observed in the South Atlantic and the Indian sector during the Campanian (more precisely during the ~ 79 - 75 Ma interval) reflect

the onset of the SCW. This less radiogenic, intermediate to deep-water mass was produced in the high latitudes of the Southern Ocean, replacing potential pre-existing local convection zones, and filling the South Atlantic and the Indian sector. Similar trend and $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values were also noticed in the North Atlantic, suggesting that the SCW may have reached this basin through the Equatorial Atlantic Gateway (EAG) by the Campanian (Robinson et al., 2010; Murphy and Thomas 2012; Robinson and Vance, 2012; Murphy and Thomas, 2013). Only site 361, in the Cape Basin, has more constant $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values ($\sim -6/-7$ ϵ -units) and present no decreasing trend during the Campanian, which could be explained by the presence of a different, deeper bottom water mass (Murphy and Thomas, 2013). By the end of the Campanian, the common $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values in the Southern Ocean, the South and the North Atlantic (~ -10 to -8) support the propagation of the intermediate to deep-water of the SCW in these basins.

Conversely, MacLeod et al. (2011) and Martin et al. (2012) rather proposed the formation of an unradiogenic Northern Component Water (NCW) in the northern North Atlantic in the Maastrichtian, and possibly before. This alternative hypothesis could afford for the decreasing $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values in the North Atlantic during the Campanian, with a northern unradiogenic deep-water mass propagating southward into the South Atlantic and Indian Ocean. In addition, these authors considered that the low values (~ -17 to -12 ϵ -values) recorded at intermediate and deep paleo-depth by the sites of Demerara Rise (1258-1261) and Cap Verde (367) in the southern North Atlantic resulted from the propagation to abyssal depth of a local warm but hypersaline Demerara Bottom Water (DBW) for most of the Late Cretaceous, hence occupying the water column and preventing the incursion of the SCW through the EAG (Fig. 6). At the end of the Maastrichtian, the rise of the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values in these sites, reaching values typical of the rest of the North Atlantic ($\sim -17/-14$ to $-12/-10$), would indicate that the NCW replaced the DBW, and occupied the whole North Atlantic (Martin et al., 2012). Robinson and Vance (2012) and Murphy and Thomas (2013) contest this analysis, and rather propose that (i) the DBW would be a local intermediate water mass, analogous to the modern Mediterranean outflow, which could allow the deeper SCW to flow beneath; (ii) the range of the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values (~ -12 to -10) in the North Atlantic is very similar to that of the South Atlantic and the Southern Ocean, and do not discard the influence of the SCW; and (iii) the opening of the northern North Atlantic was in its early stage during the Late Cretaceous, and was insufficient to generate cold water masses with the critical density to initiate a deep convection. Also these authors favoured a SCW produced at high latitudes in the Southern Hemisphere during the Late Cretaceous, dominating the intermediate to deep-water masses of the Atlantic and the austral basins during the Campanian-Maastrichtian. Our new $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values at site 690 are close to those from previous studies (Murphy and Thomas, 2013; Voigt et al., 2013), and are consistent with the values from the South Atlantic and the Austral Ocean (~ -11 to -8), thus supporting the idea that the high latitudes near the region of Maud Rise was the main source zone of the SCW, at least since the late Campanian.

In this study, our results seem to support the hypothesis of a common water mass before the Campanian. In this case, the reason of the decreasing $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values must be explained. Murphy and Thomas (2013) have proposed that the sea-level fall during the Campanian may have reduced the Drake Passage to

shallow depth, reducing potential advection of radiogenic Pacific waters into the South Atlantic. If our scenario is correct that a common water mass bathed the southern Atlantic and Indian Ocean as early as the Turonian, and was sourced in the high latitudes of the Southern Ocean, a shallowing of the Drake passage and a reduced input of Pacific radiogenic surface waters in this region of deep-water sinking may be sufficient to explain the decrease of the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values. Recent tectonic reconstructions even suggest a closure of the Drake Passage after 84Ma (Vérard et al., 2012), which would prevent even surface waters to enter the south Atlantic from the Pacific. Additionally, the slight tendency to decreasing $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values of deep waters from the western part (site 511) to the eastern part (site 361 and 1138) of the South Atlantic and to the Indian Ocean (sites 763, 765 and 766) prior to 80 Ma may hint to a main location of deep-water production in the western part of the south Atlantic (e.g. near the modern Weddell sea). This area would be closer to Pacific surface water inputs through the Drake Passage, which would bring radiogenic Nd to the Southern Atlantic surface waters and to deep waters as they sink. The sites closest to the source area would then yield the more radiogenic value, while farther from the source the imprint of local effects of particle-seawater exchange or mixing with shallower water masses could have modified the initial deep-water signature. Interestingly, east of the Kerguelen Plateau, the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values of the Cenomanian-Turonian interval at site 763 (paleo-depth ~1000 m) are less radiogenic than at deeper sites 765 and 766 (respectively ~4000 and 2000-3000), suggesting a local advection of unradiogenic material from Australia to the intermediate waters (Murphy and Thomas, 2012), despite the vicinity of the Kerguelen Plateau and its potential radiogenic inputs. Additionally, Murphy and Thomas (2013) proposed that the common decreasing trend of the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values could be at least partly related to the subsidence of volcanic plateaus and ridges in the South Atlantic and the Indian sector, such as the Walvis Ridge, the Kerguelen Plateau or the Madagascar Plateau. Their drowning would result in reduced subaerial erosion of volcanic material and diminished radiogenic inputs in the waters of the southern oceanic basins.

5.4. Implications for the circulation in the Pacific and the Caribbean region

The connection between the Atlantic and Pacific basins during the Cretaceous is still poorly constrained. As the Caribbean Plate migrated eastward between North and South America, a first subduction zone initiated during the Aptian, forming the Caribbean Arc. The Caribbean Plate was then disconnected from the Farallon Plate by another subduction zone initiated during the Campanian, creating the Panama-Costa Rica Arc (Pindell and Kennan, 2009; Buchs et al., 2010). Thus the Caribbean Plate was delimited to its eastern and western boundaries by two volcanic arcs. Deposits of fresh volcanic ashes in the sedimentary column of site 152 attested of a subaerial volcanism in this area (Edgar et al., 1973). Nevertheless, paleogeographic reconstructions as in Sewall et al. (2007) figure an open Caribbean Seaway for the Maastrichtian with no real tectonic barriers, but discontinuous volcanic islands (Fig. 1).

Martin et al. (2012) remarked that sites 386 and 1050 in the western part of the North Atlantic during the Cenomanian-Turonian interval are characterised by more radiogenic $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values (~ -7 to -5 ε -units) compared to sites 367 and 551, respectively on the southern and the eastern part of the basin (~ -9). This configuration would be in favour of inflow of radiogenic Pacific waters through the Caribbean Seaway. During the Campanian-Maastrichtian interval, the values at site 386 and 1050 decrease to become similar to those of the rest of the North Atlantic (~ -10 to -8). This could reflect a restriction of the Caribbean Seaway, related to the setting of the second subduction zone during the Campanian, as well as the onset of the NCW filling the whole North Atlantic (Martin et al. (2012). With the same observations of the $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values, a substantial contribution of the Pacific intermediate or deep-waters in the North Atlantic from the Campanian was also discarded by Voigt et al. (2013), or considered as unlikely by Robinson and Vance (2012).

Our new results from site 152 are the first $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ data generated for a site situated in the Caribbean Seaway for the Maastrichtian and the Paleocene. They reveal radiogenic values for the intermediate waters in this region (~ -6 to -3 ε -units), which could be explain by (i) the impact of volcanic particles and Nd isotopic exchanges with the seawater by adsorption/remineralisation processes throughout the water column, termed reversible scavenging (Jeandel et al., 1995; Tachikawa et al., 1999; Lacan and Jeandel, 2001), as the volcanic activity is attested by the presence of ash beds in the sediments (Edgar et al., 1973); and (ii) the advection of a water mass from another region. Interestingly, our residue samples at site 152 systematically present even more radiogenic $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values than the coeval fish teeth or HH-extraction of foraminifera samples (~ 1 to 2 ε -units higher), which bear the signature of the local bottom water. As exposed above, the signature of the residue is likely a mix between a local seawater signal (recorded by authigenic mineral phases) and a detrital signal (recorded by preformed minerals from the continental erosion). The fact that the seawater signal is less radiogenic would mean that the pure detrital fraction must be even more radiogenic than the residue. Thus, a water mass flowing into this region is expected to become more radiogenic. Hence as local seafloor waters at site 152 are less radiogenic than the residue fraction, they must come from a region characterised by less radiogenic waters. Based upon the compilation of the $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values available for the Late Cretaceous in the Pacific (~ -5 to -3 ε -units) and the North Atlantic (~ -10 to -8), these observations would indicate intermediate waters flowing from the Atlantic to the Pacific through the Caribbean Seaway during the Maastrichtian and the Paleocene (Fig. 6). This circulation toward the west would prevent incursion of Pacific seawater and may have partly influenced the decreasing $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ values in the North Atlantic as suggested by previous authors.

5.5. Insights for the circulation in the Pacific

Large uncertainties remain concerning the origins of the deep-water masses bathing the Pacific during the Late Cretaceous. In their study based on neodymium and oxygen isotope data, Frank et al. (2005) have proposed that the sites of Shatsky Rise, in the Central Pacific, have recorded a replacement of the less

radiogenic intermediate waters from the Southern Ocean by more radiogenic water masses from the North Pacific during the late Campanian-Maastrichtian interval. Thomas (2004) rather interpreted this replacement to occur during the concomitant decrease of the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values ($\sim -5/-4$ to $-4/-3$ ϵ -units) and temperature increase after the Maastrichtian/Danian transition (Fig. 6). Conversely, Murphy and Thomas (2012) discarded a significant contribution of the Southern Ocean deep-waters into the central Pacific during the Late Cretaceous, regarding the difference between the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values (Fig. 6). Coupling Nd isotopes and numerical simulation, Hague et al. (2012) have suggested a different scenario, with two source zones of deep-water production in the northern and southern high latitudes of the Pacific during the cooling of the Late Cretaceous and the Paleocene. These Pacific convection zones would disappear and be ultimately replaced by Southern Ocean waters during the Eocene.

Our three $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values for site 323 are the first from the South Pacific high latitudes. Albeit more data are necessary to confirm these results, they resemble other data from the central Pacific during the Campanian-Maastrichtian interval (~ -5 to -3 $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values; Thomas, 2004; Frank et al., 2005; MacLeod et al., 2008; Le Houédec et al., 2009; Hague et al., 2012), and suggest that the South Pacific was also characterised by radiogenic waters during the Late Cretaceous (Fig. 6). Other studies based on climate models have proposed that the northern Pacific was a potential zone deep-water production (Poulsen et al., 2001; Otto-Bliesner et al., 2002; Pucéat et al., 2005; Hague et al., 2012). Very radiogenic waters (~ -3 to -1) bathed the northern and northwestern margins of the North Pacific during the Late Cretaceous, and in case of convection such waters would have influenced the radiogenic signature recorded in the central Pacific (Moiroud et al., 2013). The radiogenic values at site 323 could mean that (i) in case of deep-water convection in the South Pacific, these radiogenic waters may have influenced the signature of the central Pacific; or (ii) if the convection only occurred in the northern Pacific, the radiogenic waters at site 323 would derived from the North Pacific. These results remain largely speculative, and more data are needed to test these hypotheses.

5.6. Global changes after the Maastrichtian-Paleocene transition

After the characteristic decrease of the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values during the Campanian in the Atlantic and Indian basins, which is concomitant with the Late Cretaceous cooling (Friedrich et al., 2012), our new values indicate a rise of $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values during the Paleocene that is recorded in both Atlantic, Indian, and Pacific sites. For site 690, the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values of both fish remain and HH-extraction of foraminifera samples indicate a rise from ~ -10 to $-9/-8$ ϵ -units (Fig. 5). A trend of a similar extend is observed for sites 152 and 700 from the end of the Maastrichtian (Fig. 6). In fact, almost of the sites across the different oceanic basin display this behaviour, with the exception of the south low-latitude and eastern parts of the Pacific where the $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values remains more stable, around -4 ϵ -units (Fig. 6). Thomas (2004) was the first to point out this trend at Shatsky Rise, in the central Pacific. These increasing $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ values were interpreted as the consequence of warm water convection in the North Pacific, and they are concomitant to the warming from the colder middle

Maastrichtian to the extreme temperature of the Early Eocene Climatic Optimum (EECO), suggesting that the warming should have been the trigger of the changes in oceanic circulation pattern, and not the other way round. Our new dataset clearly indicate that this evolution was not restricted to the Pacific. Robinson et al. (2010) have also drawn a parallel between the variations of $\epsilon_{Nd(t)}$ values from site 766 in the Indian sector during the Albian-Maastrichtian and the paleotemperature records for the Southern Hemisphere, and propose that such similarity may reflect either austral deep-water formation during the climate cooling phases of the Late Cretaceous, or changes in weathering inputs due to climate variations.

The global rise of the $\epsilon_{Nd(t)}$ values starting during the Maastrichtian potentially indicates the increasing influence of a radiogenic inputs in one of the area of deep-water production, with the North Pacific as the most likely candidate. Indeed, this increasing trend is more pronounced in the northern Pacific compared to the equator (Fig. 6). During the latest Cretaceous and the early Cenozoic, the northern Pacific margins are affected by the accretion of numerous terranes and the formation of volcanic arcs (Dumitru et al., 1995; Mackey et al., 1997; Harbert et al., 2001). Such events could have caused increasing subaerial exposure of volcanogenic material in the Bering region, leading to more radiogenic surface water in the northern Pacific. In the case of deep-water formation in this area, the radiogenic waters would have been exported southward into the other oceanic basins. With the distance, this radiogenic signal would be diluted by mixing with other water masses, explaining the less pronounced increasing trends $\epsilon_{Nd(t)}$ values in the other oceanic basins. Additionally, an increasing volcanic activity could have released more CO_2 in the atmosphere, which could be related to the rise of the paleotemperatures during the early Cenozoic.

The apparent parallel evolution of the $\epsilon_{Nd(t)}$ signal and the temperature throughout the late Cretaceous and the early Cenozoic thus appear to be coincidental. The decreasing trend of the $\epsilon_{Nd(t)}$ values during the Campanian could have been triggered mainly by changes in the paleogeography, changing the distribution and the Nd isotopic composition of the southern less radiogenic deep-water mass, while increasing $\epsilon_{Nd(t)}$ values of the early Cenozoic could have been caused by the weathering of radiogenic material near a potential source zone of deep-water formation. In both case, the evolution of the $\epsilon_{Nd(t)}$ record do not seem to be primarily influenced by the global paleotemperatures.

6. Conclusions

We have measured the ϵ_{Nd} signature of HH-extraction of foraminifera and fish remains from new sites in the Southern Ocean, the Caribbean Seaway and the South Pacific, as well as investigated Maud Rise to compare our results with previous studies. Our new $\epsilon_{Nd(t)}$ values combined with published dataset suggests a possible communication between southern Atlantic and Indian Ocean intermediate to deep-waters prior to the Campanian, from the Turonian at least, resulting in a common water mass in these basins. The source of this water mass may be located in the area of the modern Wedell Sea. These new results also document the

common decrease of the $\epsilon_{Nd(t)}$ values affecting the Atlantic and the Southern Ocean, with the reduction of the Pacific waters inflows through the Drake Passage into the less radiogenic waters of the SCW during the Campanian. The data from site 690 favour the region of Maud Rise as the main source zone of deep-water production from the Late Campanian. The site 323 provides the first ϵ_{Nd} data from the South Pacific, characterised by radiogenic values. The new data from site 152 document a possible westward circulation of Atlantic intermediate water into the Pacific through the Caribbean Seaway at the end of the Cretaceous. Together with the closure of the Drake Passage, the reduction of Pacific waters inflows and the drowning of volcanic ridge and plateaus may account for the decreasing $\epsilon_{Nd(t)}$ values in the Atlantic and the Southern Ocean during the Campanian-Maastrichtian interval.

Additionally, we document a common increasing trend in almost all the oceanic basins from the Late Maastrichtian to the EECO. The North Pacific present the most important rise of $\epsilon_{Nd(t)}$ values compared to the other basins, implying a major shift in the radiogenic inputs into the North Pacific during the Early Cenozoic warming, and a dilution of the signal by mixing with other water masses in more remote regions.

Acknowledgments

The author thanks the Integrated Ocean Drilling Program for supplying sample material. This work was supported by a funding from the INSU program SYSTER and the ANR project Anox-Sea.

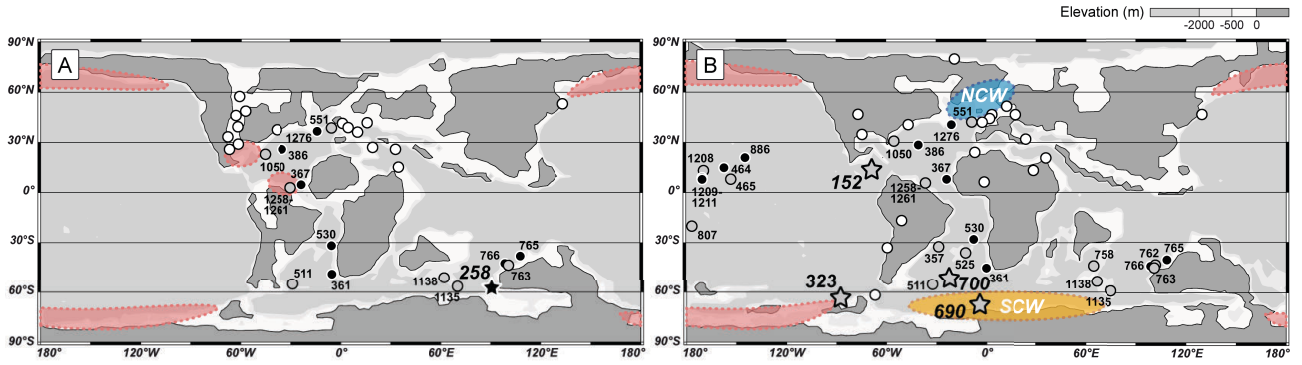


Figure 1. (A) Reconstruction of the paleogeography for the Turonian (~90 Ma) and the (B) Maastrichtian (~70 Ma) (after Sewall et al., 2007). The dots indicate the positions of previously published Late Cretaceous to Paleocene Nd isotopes data from neritic sites (in white), and oceanic deep and intermediate sites (in grey and black). The DSDP/ODP sites of the present study are located by coloured stars. NCW: Northern Component Water; SCW: Southern Component Water. The red areas indicate other zones of deep-water production suggested in the literature.

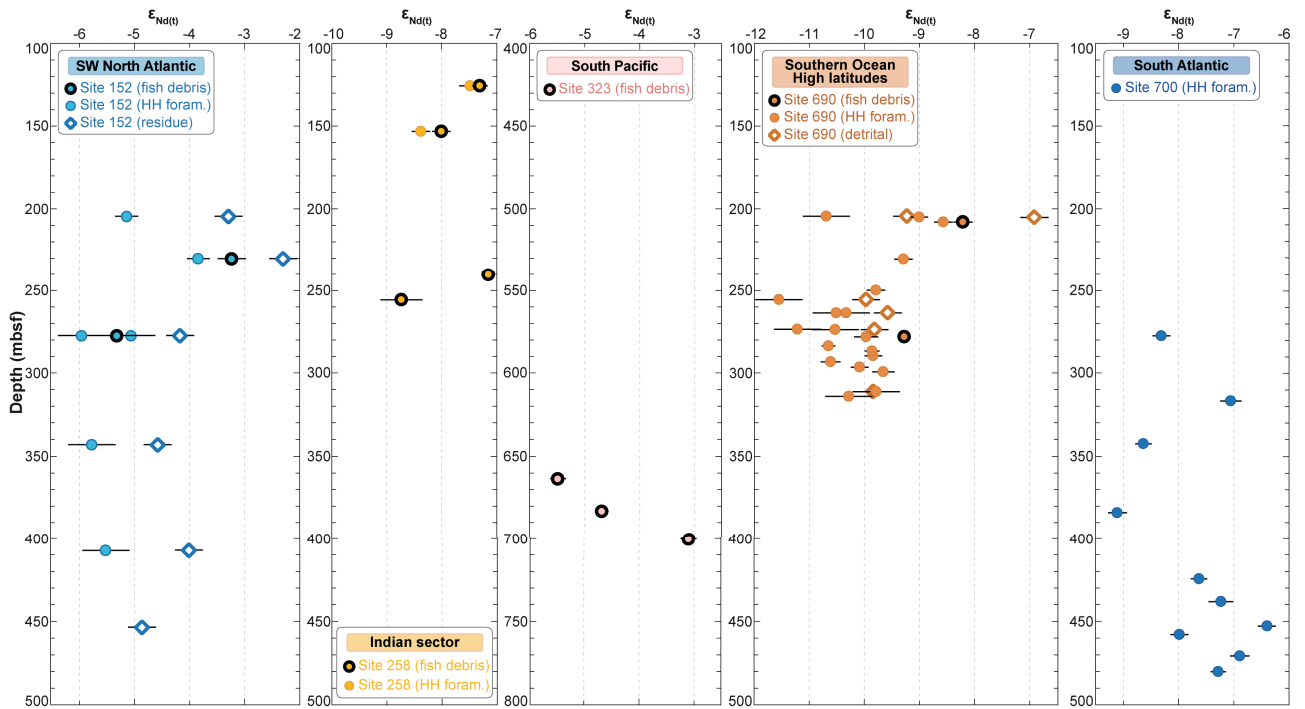


Figure 2. Plot of $\epsilon_{Nd(t)}$ of fish remains (black outlined circles), HH-extraction of foraminifera (solid circles) and residue fraction (open diamonds) vs. modern depth in hole below sea-floor (mbsf).

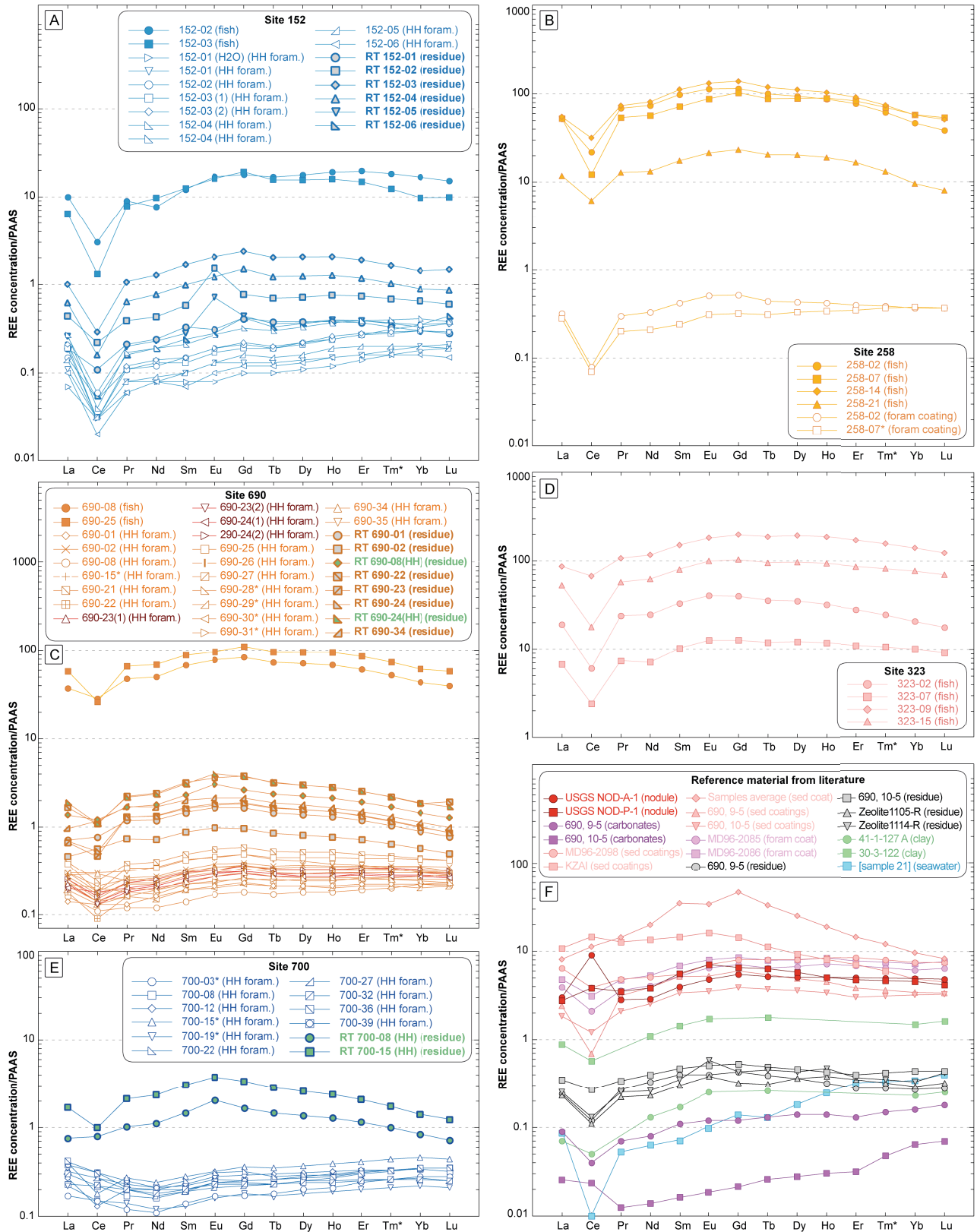


Figure 3. Rare earth element (REE) patterns for the fossil fish debris, HH-extraction of foraminifera and residue fraction samples from this study, normalised to Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Taylor and McLennan, 1985). Reference spectra from the literature of Fe-Mn nodules are from Axelsson et al. (2002), AA-leached carbonates are from Martin et al. (2010), HH-extracted sediment oxide coatings from Bayon et al. (2004), Gutjahr et al. (2010) and Martin et al. (2010), foraminifera coatings from Bayon et al. (2004), (AA+HH) leaching residues are from Karpoff et al. (2007) and Martin et al. (2010), clay samples are from Chamley and Bonnot-Courtois (1981), and modern seawater sample is from Zhang et al. (2008) (for this sample, values were multiplied by 10^6 to allow comparison with the other

spectra). The Oligocene samples from site 690 labelled '690,9-5' and '690,10-5' are from Martin et al. (2010).

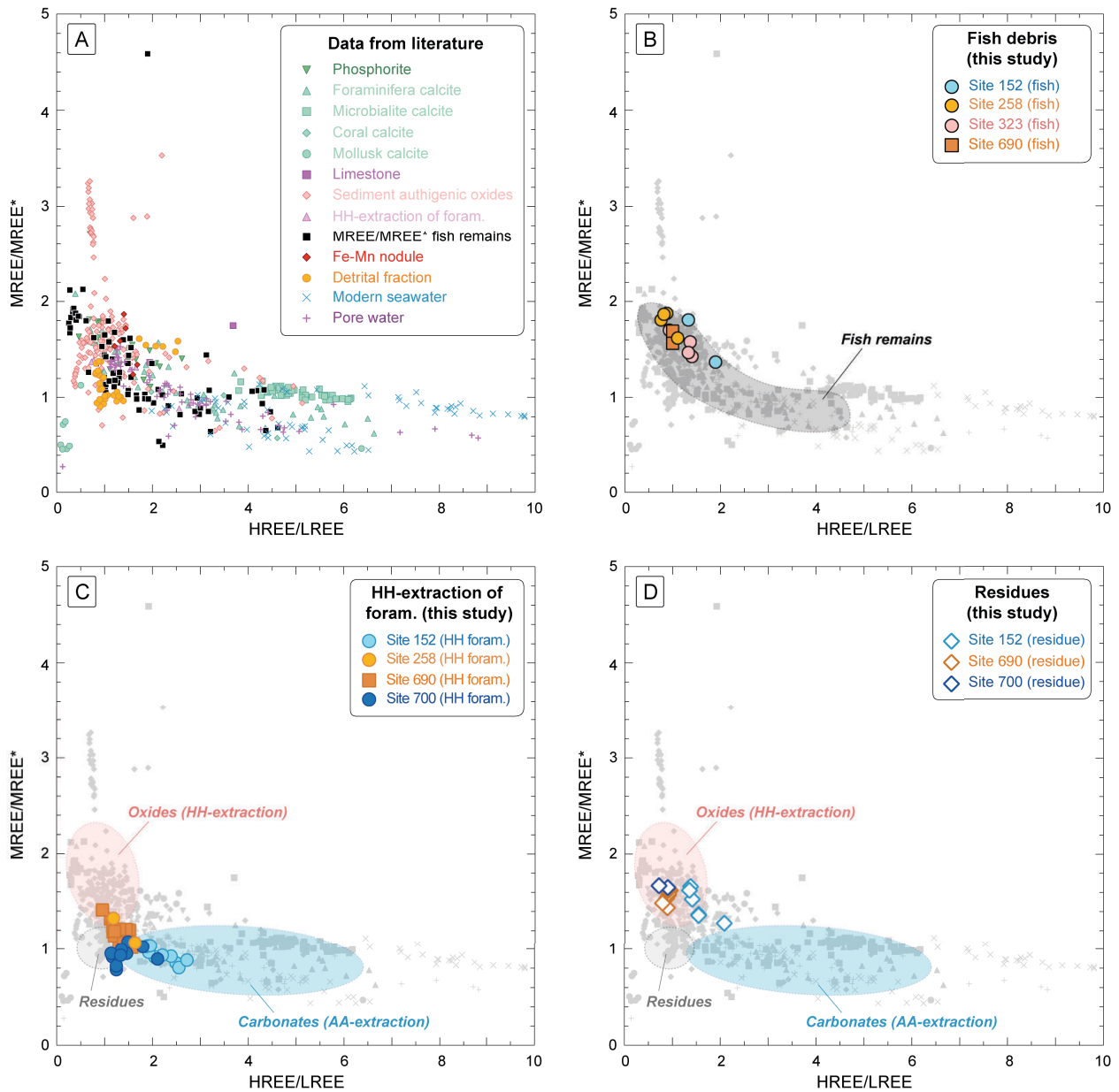


Figure 4. Comparison of PAAS-normalised HREE/LREE ($(\text{Tm}+\text{Yb}+\text{Lu})/(\text{La}+\text{Pr}+\text{Nd})$) vs MREE/MREE* ($(\text{Gd}+\text{Tb}+\text{Dy})/(\text{average of HREE and LREE})$) of different archives available in the literature (A), along with that of the samples of fish debris (B), HH-extraction of foraminifera (C) and residues (D) measured in this study. The coloured ellipses correspond to the typical domains of carbonate calcite ('Carbonates'), authigenic oxides of carbonates ('Oxides') and the carbonate detrital fraction ('Residue'), as presented in Martin et al. (2010). Data from literature: phosphorite samples are from Hein et al. (1999), Shields and Stille (2001); authigenic Fe-Mn oxides extracted from bulk sediments are from Bayon et al., (2002), Bayon et al., (2004), Négrel et al., (2006), Gutjahr et al., (2007), Gutjahr et al., (2010), Martin et al., (2010); HH-extraction of foraminifera are from Bayon et al., (2004), Charbonnier et al. (2012); fish teeth are from Grandjean et al., (1987), Picard et al., (2002), Martin et al., (2010), Charbonnier et al. (2012); Fe-Mn nodules are from Axelsson et al., (2002), Gutjahr et al., (2010); limestone samples are from Kawabe et al. (1991); data of foraminifera calcite are from Haley et al. (2005); modern samples of microbialite and coral calcite are from Webb and Kamber (2000); molluscs shells are from Whittaker and Kyser (1993); modern seawater are from De Baar et al., (1985), Piepgras and Jacobsen (1992), Arraes-Mescoff et al., (2001), Lacan and Jeandel (2005a), Zhang et al., (2008); pore water are from Elderfield and Sholkovitz (1987), Haley et al., (2004); and detrital fraction are from Elderfield and Sholkovitz (1987), Bayon et al., (2002), Gutjahr et al., (2007), Charbonnier et al. (2012).

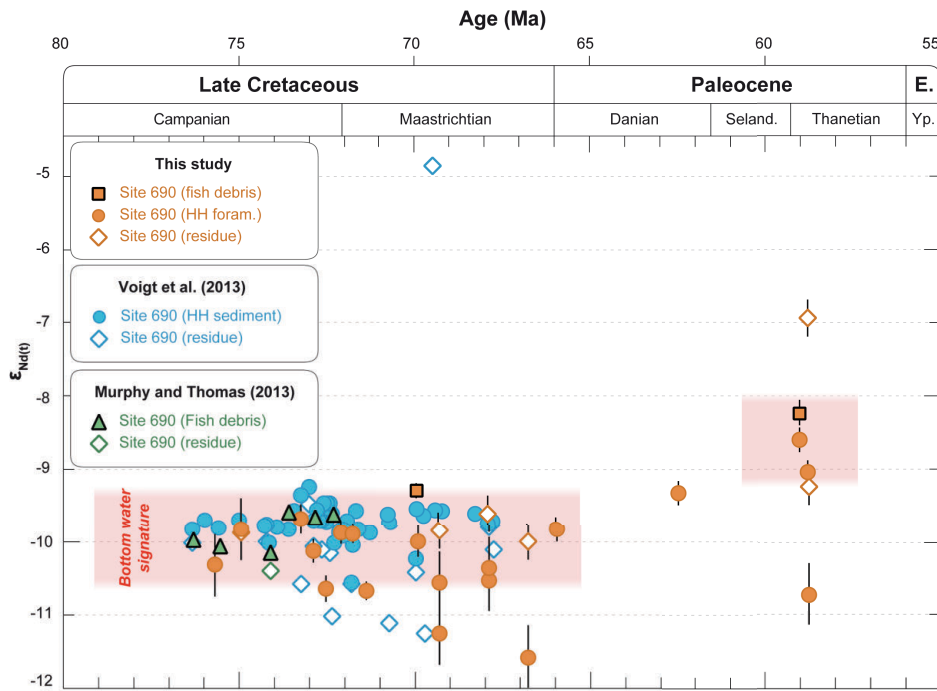


Figure 5. Plot of $\epsilon_{Nd(t)}$ data for the site 690 from this study, together with data available in the literature, vs. absolute age (Gradstein et al., 2012). Values from the literature are from Voigt et al. (2013) and Murphy and Thomas (2013), and were recalculated with the same age model and standards than those used to calculate the values of this study.

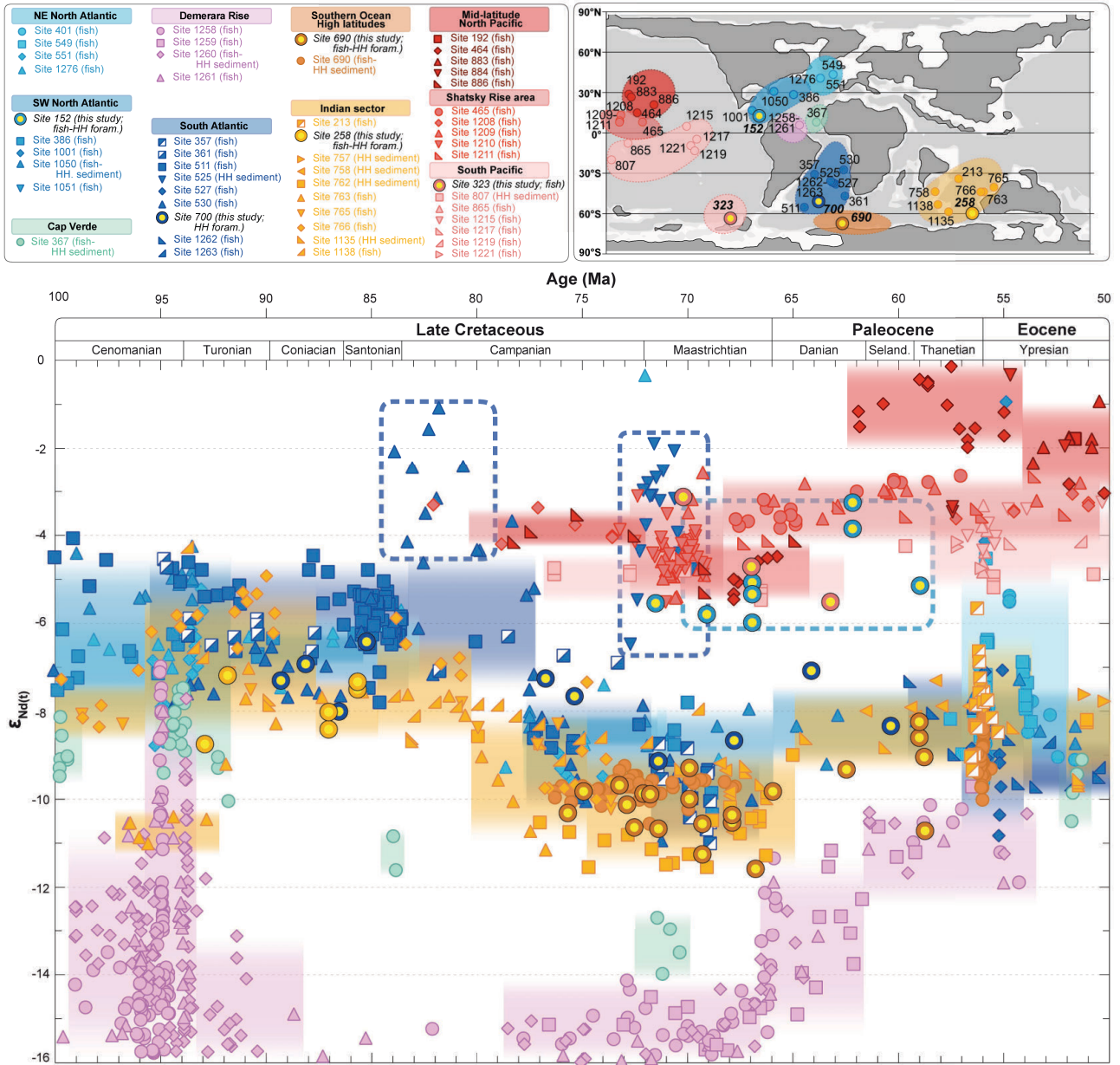


Figure 6. Compilation of oceanic $\epsilon_{Nd(t)}$ data available in the literature for the Late Cretaceous and the Paleogene periods, inferred from fossil fish remains and oxide coatings of bulk sediments, along with the data acquired in the present study (in yellow). Publish data are from Grandjean et al. (1987), Thomas et al. (2003; 2008), Thomas (2004), Scher and Martin (2004), Frank et al. (2005), Soudry et al. (2006), MacLeod et al. (2008; 2011), Jiménez Berrocoso et al. (2010); Robinson et al. (2010), Hague et al. (2012), Le Houëdec et al. (2009; 2012), Charbonnier et al. (2012), Martin et al. (2012), Murphy and Thomas (2012), Robinson and Vance (2012), Murphy and Thomas (2013), Voigt et al. (2013). $\epsilon_{Nd(t)}$ values and ages were recalculated using age models calibrated to the GTS2012 (Gradstein et al., 2012) and the values of CHUR from Bouvier et al. (2008). The coloured shadow boxes outline the main variations of the ϵ_{Nd} data for each oceanic basin. The dotted squares signal the radiogenic data interpreted as the consequence of volcanogenic inputs. Palaeo-reconstruction for the Early Maastrichtian (~70 Ma) after Sewall et al. (2007).

Table 1. Tabulated neodymium Nd isotopic data generated in this study.

Sample ID ¹	Analytical sample ID ¹	Material	Depth (mbsf)	Age (Ma) ²	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	error ³	ε _{Nd(0)} ³	2σ	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd ⁴	ε _{Nd(t)}	2σ
Site 152											
152-9-1, 98-100	152-02	Fish debris	229,99	62,19	0,512448	0,000013	-3,70	0,26	0,1557	-3,23	0,26
152-14-1, 120-122	152-03	Fish debris	277,21	66,97	0,512328	0,000022	-6,04	0,43	0,1279	-5,31	0,43
152-6-3, 50-52	152-01	Foraminifera	204,51	59,00	0,512337	0,000011	-5,86	0,21	0,1192	-5,13	0,21
152-9-1, 98-100	152-02	Foraminifera	229,99	62,19	0,512404	0,000011	-4,56	0,21	0,1246	-3,83	0,21
152-14-1, 120-122 (1)	152-03 (1)	Foraminifera	277,21	66,97	0,512284	0,000022	-6,91	0,43	0,1014	-5,95	0,43
152-14-1, 120-122 (2)	152-03 (2)	Foraminifera	277,21	66,97	0,512333	0,000022	-5,96	0,43	0,1080	-5,05	0,43
152-16-1, 120-122	152-04	Foraminifera	343,21	69,13	0,512296	0,000022	-6,67	0,43	0,1102	-5,76	0,43
152-18-1, 50-52	152-05	Foraminifera	407,51	71,56	0,512306	0,000022	-6,47	0,43	0,1077	-5,51	0,43
152-6-3, 50-52	RT 152-01	Residue	204,51	59,00	0,512438	0,000013	-3,90	0,25	0,1346	-3,29	0,25
152-9-1, 98-100	RT 152-02	Residue	229,99	62,19	0,512487	0,000013	-2,95	0,25	0,1326	-2,29	0,25
152-14-1, 120-122	RT 152-03	Residue	277,21	66,97	0,512388	0,000013	-4,88	0,25	0,1298	-4,16	0,25
152-16-1, 120-122	RT 152-04	Residue	343,21	69,13	0,512365	0,000013	-5,32	0,25	0,1277	-4,57	0,25
152-18-1, 50-52	RT 152-05	Residue	407,51	71,56	0,512391	0,000013	-4,82	0,25	0,1238	-4,00	0,25
152-21-1, 90-92	RT 152-06	Residue	453,91	75,36	0,512346	0,000013	-5,70	0,25	0,1245	-4,85	0,25
Site 258											
26 258 5 2W 50-52	258-02	Fish debris	125,51	85,70	0,512219	0,000007	-8,17	0,14	0,1307	-7,30	0,14
26 258 7 1W 107-109	258-07	Fish debris	153,08	87,06	0,512179	0,000009	-8,96	0,17	0,1237	-8,00	0,17
26 258 12 4W 114-116	258-14	Fish debris	240,15	91,85	0,512228	0,000006	-8,01	0,12	0,1359	-7,15	0,12
26 258 13 2W 39,5-41,5	258-21	Fish debris	255,40	92,94	0,512143	0,000020	-9,66	0,38	0,1306	-8,73	0,38
26 258 5 2W 50-52	258-02	Foraminifera	125,51	85,70	0,512206	0,000010	-8,42	0,20	0,1240	-7,48	0,20
26 258 7 1W 107-109	258-07*	Foraminifera	153,08	87,06	0,512155	0,000009	-9,41	0,17	0,1165	-8,38	0,17
Site 323											
323-15-6, 70-72	323-02	Fish debris	663,21	63,24	0,512324	0,000007	-6,13	0,14	0,1345	-5,48	0,14
323-17-6, 140-142	323-07	Fish debris	682,91	66,99	0,512367	0,000007	-5,29	0,13	0,1424	-4,68	0,13
323-18-5, 110-112	323-15	Fish debris	700,11	70,25	0,512440	0,000008	-3,86	0,15	0,1280	-3,10	0,15
Site 690											
113 690C 11X 3W 60-62	690-08	Fish debris	207,81	59,04	0,512185	0,000009	-8,83	0,18	0,1336	-8,21	0,18
113 690C 18X 5W 50-52	690-25	Fish debris	277,91	69,93	0,512123	0,000005	-10,05	0,10	0,1265	-9,27	0,10
113 690C 11X 1W 20-22	690-01	Foraminifera	204,41	58,77	0,512051	0,000022	-11,44	0,43	0,1167	-10,69	0,43
113 690C 11X 1W 70-72	690-02	Foraminifera	204,91	58,81	0,512141	0,000008	-9,70	0,16	0,1239	-9,01	0,16
113 690C 11X 3W 60-62	690-08	Foraminifera	207,81	59,04	0,512162	0,000009	-9,28	0,17	0,1213	-8,57	0,17
113 690C 13X 5W 67-69	690-15*	Foraminifera	230,28	62,51	0,512125	0,000008	-10,00	0,17	0,1260	-9,29	0,17
113 690C 15X 5W 70-72	690-21	Foraminifera	249,61	66,00	0,512097	0,000009	-10,56	0,17	0,1230	-9,79	0,17
113 690C 16X 2W 130-132	690-22	Foraminifera	255,31	66,82	0,512002	0,000022	-12,41	0,43	0,1135	-11,55	0,43
113 690C 17X 2W 10-12 (1)	690-23 (1)	Foraminifera	263,41	67,93	0,512058	0,000022	-11,32	0,43	0,1211	-10,51	0,43
113 690C 17X 2W 10-12 (2)	690-23 (2)	Foraminifera	263,41	67,93	0,512066	0,000022	-11,16	0,43	0,1179	-10,33	0,43
113 690C 18X 2W 50-52 (1)	690-24 (1)	Foraminifera	273,41	69,31	0,512056	0,000022	-11,35	0,43	0,1213	-10,53	0,43
113 690C 18X 2W 50-52 (2)	690-24 (2)	Foraminifera	273,41	69,31	0,512020	0,000022	-12,06	0,43	0,1177	-11,22	0,43
113 690C 18X 5W 50-52	690-25	Foraminifera	277,91	69,93	0,512085	0,000011	-10,79	0,22	0,1215	-9,97	0,22
113 690C 19X 2W 70-72	690-26	Foraminifera	283,31	71,42	0,512049	0,000007	-11,48	0,13	0,1215	-10,65	0,13
113 690C 19X 4W 70-72	690-27	Foraminifera	286,31	71,79	0,512089	0,000007	-10,71	0,14	0,1201	-9,86	0,14
113 690C 19X 6W 70-72	690-28*	Foraminifera	289,31	72,14	0,512091	0,000008	-10,67	0,16	0,1223	-9,84	0,16
113 690C 20X 2W 66-68	690-29*	Foraminifera	292,97	72,56	0,512051	0,000009	-11,45	0,18	0,1228	-10,61	0,18
113 690C 20X 4W 70-72	690-30*	Foraminifera	296,01	72,92	0,512078	0,000008	-10,93	0,16	0,1217	-10,09	0,16
113 690C 20X 6W 70-72	690-31*	Foraminifera	299,01	73,26	0,512102	0,000010	-10,45	0,20	0,1271	-9,65	0,20
113 690C 22X 1W 70-71	690-34	Foraminifera	310,81	74,98	0,512091	0,000022	-10,68	0,43	0,1192	-9,79	0,43
113 690C 22X 3W 70-72	690-35	Foraminifera	313,81	75,71	0,512066	0,000022	-11,16	0,43	0,1215	-10,28	0,43
113 690C 11X 1W 20-22	RT 690-01	Residue	204,41	58,77	0,512129	0,000013	-9,94	0,25	0,1217	-9,22	0,25
113 690C 11X 1W 70-72	RT 690-02	Residue	204,91	58,81	0,512247	0,000013	-7,63	0,25	0,1204	-6,91	0,25
113 690C 16X 2W 130-132	RT 690-22	Residue	255,31	66,82	0,512091	0,000013	-10,68	0,25	0,1309	-9,97	0,25
113 690C 17X 2W 10-12	RT 690-23	Residue	263,41	67,93	0,512106	0,000013	-10,38	0,25	0,1206	-9,57	0,25
113 690C 18X 2W 50-52	RT 690-24	Residue	273,41	69,31	0,512094	0,000013	-10,61	0,25	0,1232	-9,82	0,25
113 690C 22X 1W 70-71	RT 690-34	Residue	310,81	74,98	0,512088	0,000013	-10,74	0,25	0,1183	-9,84	0,25
Site 700											
114 700B 30R 1W 79-81	700-03*	Foraminifera	276,80	60,39	0,512175	0,000008	-9,02	0,16	0,1233	-8,31	0,16
114 700B 34R 2W 72-73,5	700-08	Foraminifera	316,23	64,18	0,512237	0,000010	-7,81	0,19	0,1221	-7,05	0,19
114 700B 38R 5W 70-71,5	700-12	Foraminifera	342,21	67,82	0,512153	0,000008	-9,46	0,15	0,1188	-8,64	0,15
114 700B 43R 1W 101,5-103	700-15*	Foraminifera	384,02	71,40	0,512124	0,000009	-10,02	0,17	0,1126	-9,11	0,17
114 700B 48R 2W 49,5-51	700-19*	Foraminifera	424,50	75,41	0,512196	0,000008	-8,63	0,15	0,1082	-7,63	0,15
114 700B 49R 5W 20,5-22	700-22	Foraminifera	438,21	76,78	0,512219	0,000012	-8,17	0,23	0,1163	-7,23	0,23
114 700B 51R 2W 20-21,5	700-27	Foraminifera	452,71	85,26	0,512252	0,000009	-7,53	0,17	0,1061	-6,40	0,17
114 700B 51R 5W 71,5-73	700-32	Foraminifera	457,72	86,56	0,512171	0,000008	-9,10	0,16	0,1090	-7,98	0,16
114 700B 53R 1W 69-70,5	700-36	Foraminifera	470,70	88,17	0,512219	0,000009	-8,18	0,18	0,0953	-6,89	0,18
114 700B 54R 1W 71-72,5	700-39	Foraminifera	480,22	89,35	0,512202	0,000007	-8,50	0,14	0,1021	-7,28	0,14

¹ A '(1)' or '(2)' at the end of the sample ID indicates a sample duplicate. An asterisk signals a foraminifera sample for which planktonic species were mixed with benthic species.² Tie points used to construct the age models are described in the Supplementary information.³ ε_{Nd(0)} = [¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd_{measured} - ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd_{CHUR} - 1] × 10⁴, where ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd_{CHUR} = 0.512630 (Bouvier et al., 2008).⁴ ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd was calculated as Sm/Nd × 0.6049.

Table 2. Tabulated REE data generated in this study.

Sample ID ¹	Analytical sample ID ^{1,2}	Material	Age (Ma) ³	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	HREE/LREE ⁴	MREE/MREE ⁴
Site 152																		
152-9-1, 98-100	152-02	Fish debris	62,19	380,37	241,48	78,83	260,19	66,97	18,31	83,46	13,00	83,26	19,03	56,32	47,28	6,58	1,89	1,37
152-14-1, 120-122	152-03	Fish debris	66,97	246,23	104,28	69,19	328,43	69,47	17,45	89,50	12,22	72,69	15,83	42,10	27,51	4,25	1,33	1,81
152-6-3, 50-52	152-01	Foraminifera	59,00	2,76	2,38	0,49	2,77	0,44	0,08	0,49	0,08	0,51	0,12	0,39	0,50	0,08	2,49	0,86
152-6-3, 50-52	152-01	Foraminifera	59,00	4,15	2,71	0,68	2,74	0,54	0,14	0,62	0,10	0,65	0,15	0,46	0,56	0,09	2,20	0,94
152-9-1, 98-100	152-02	Foraminifera	62,19	5,77	3,59	0,96	3,98	0,82	0,21	0,97	0,15	1,04	0,24	0,76	0,98	0,16	2,72	0,89
152-14-1, 120-122 (1)	152-03 (1)	Foraminifera	66,97	7,10	2,44	0,97	4,45	0,75	0,18	0,90	0,15	0,99	0,24	0,76	0,84	0,13	2,04	0,92
152-14-1, 120-122 (2)	152-03 (2)	Foraminifera	66,97	7,83	2,58	1,05	4,59	0,82	0,21	1,03	0,16	1,05	0,26	0,79	0,85	0,13	1,91	0,97
152-16-1, 120-122	152-04	Foraminifera	69,13	10,34	3,23	1,47	6,47	1,18	0,29	1,49	0,23	1,53	0,37	1,11	1,15	0,17	1,89	1,04
152-18-1, 50-52	152-05	Foraminifera	71,56	5,32	2,35	0,72	3,14	0,56	0,14	0,73	0,11	0,76	0,18	0,56	0,56	0,08	1,87	1,03
152-21-1, 90-92	152-06	Foraminifera	75,36	3,90	1,85	0,52	2,61	0,42	0,10	0,57	0,09	0,60	0,15	0,45	0,44	0,07	1,95	1,04
152-6-3, 50-52	RT 152-01	Residue fraction	59,00	7,09	8,48	1,88	8,22	1,83	0,34	1,97	0,29	1,77	0,37	1,04	0,84	0,12	1,41	1,53
152-9-1, 98-100	RT 152-02	Residue fraction	62,19	16,89	17,44	3,43	14,58	3,20	1,65	3,60	0,54	3,37	0,75	2,11	1,83	0,26	1,54	1,37
152-14-1, 120-122	RT 152-03	Residue fraction	66,97	38,33	22,71	9,55	43,37	9,31	2,22	11,02	1,56	9,54	2,04	5,38	4,00	0,64	1,35	1,62
152-16-1, 120-122	RT 152-04	Residue fraction	69,13	23,78	12,60	5,67	25,99	5,49	1,31	6,98	0,96	5,86	1,26	3,37	2,50	0,37	1,37	1,66
152-18-1, 50-52	RT 152-05	Residue fraction	71,56	9,86	4,76	1,75	7,66	1,57	0,78	2,06	0,28	1,75	0,39	1,10	0,93	0,16	1,54	1,36
152-21-1, 90-92	RT 152-06	Residue fraction	75,36	7,94	4,18	1,43	6,40	1,32	0,30	1,95	0,26	1,66	0,38	1,11	0,99	0,19	2,08	1,28
Site 258																		
26 258 5 2W 50-52	258-02	Fish debris	85,70	1997,05	1737,44	605,03	2504,69	541,08	122,32	532,44	77,01	438,01	86,35	216,93	130,35	16,49	0,75	1,81
26 258 7 1W 107-109	258-07	Fish debris	87,06	2020,93	971,41	473,58	1934,68	395,75	94,62	476,58	67,87	414,07	88,64	233,57	161,66	23,12	1,10	1,62
26 258 12 4W 114-116	258-14	Fish debris	91,85	2101,18	2511,37	646,91	2745,62	616,93	142,03	645,67	91,27	518,86	102,79	256,27	160,61	21,95	0,87	1,88
26 258 13 2W 39,5-41,5	258-21	Fish debris	92,94	449,80	488,07	113,30	448,91	96,92	23,15	108,75	15,79	95,04	18,88	47,15	26,83	3,44	0,81	1,87
26 258 5 2W 50-52	258-02	Foraminifera	85,70	12,14	6,59	2,67	11,27	2,31	0,55	2,42	0,34	2,01	0,42	1,14	1,05	0,16	1,18	1,33
26 258 7 1W 107-109	258-07*	Foraminifera	87,06	10,59	5,89	1,77	7,01	1,35	0,33	1,51	0,24	1,54	0,34	1,01	1,07	0,16	1,63	1,07
Site 323																		
323-15-6, 70-72	323-02	Fish debris	63,24	722,79	482,97	210,72	830,28	184,59	43,45	184,43	27,71	163,74	31,70	80,50	58,25	7,68	0,93	1,70
323-17-6, 140-142	323-07	Fish debris	66,99	257,97	192,00	65,25	241,08	56,74	13,50	58,54	9,22	56,82	11,66	31,56	28,31	3,99	1,40	1,43
323-18-2, 112-114	323-09	Fish debris	69,40	3284,84	5334,92	944,93	3918,01	840,50	194,79	915,05	145,27	900,38	184,89	492,57	395,48	53,53	1,36	1,58
323-18-5, 110-112	323-15	Fish debris	70,25	2013,89	1411,65	507,43	2105,59	445,42	106,53	477,18	73,80	450,74	92,76	247,41	216,28	30,38	1,33	1,47
Site 690																		
690C-11X-3, 60-62	690-08	Fish debris	59,04	1418,06	2268,36	419,72	1698,56	375,01	84,45	388,81	56,63	332,38	67,80	173,71	122,22	17,08	1,00	1,69
690C-18X-5, 50-52	690-25	Fish debris	69,93	2224,01	2085,06	581,58	2347,03	490,68	103,87	512,01	74,35	444,01	93,81	244,85	172,71	25,03	1,00	1,56
690C-11X-1, 20-22	690-01	Foraminifera	58,77	5,29	10,40	1,19	5,44	1,05	0,23	1,06	0,17	1,00	0,21	0,63	0,62	0,09	1,52	1,20
690C-11X-1, 70-72	690-02	Foraminifera	58,81	11,40	14,52	2,32	9,03	1,85	0,41	1,83	0,28	1,72	0,36	1,02	1,02	0,15	1,29	1,18
690C-11X-3, 60-62	690-08	Foraminifera	59,04	6,16	8,46	1,07	3,99	0,80	0,18	0,82	0,13	0,85	0,18	0,55	0,61	0,09	1,57	1,02
690C-13X-5, 67-69	690-15*	Foraminifera	62,51	9,48	11,70	1,99	7,92	1,65	0,38	1,69	0,26	1,64	0,35	1,00	0,99	0,14	1,45	1,21
690C-15X-5, 70-72	690-21	Foraminifera	66,00	15,30	19,23	3,38	13,43	2,73	0,61	2,75	0,41	2,45	0,52	1,41	1,23	0,18	1,12	1,32
690C-16X-2, 130-132	690-22	Foraminifera	66,82	6,82	7,23	1,45	6,48	1,22	0,24	1,21	0,19	1,16	0,25	0,72	0,71	0,11	1,41	1,17
690C-17X-2, 10-12 (1)	690-23 (1)	Foraminifera	67,93	8,26	10,91	1,71	7,23	1,45	0,31	1,45	0,22	1,35	0,29	0,86	0,84	0,12	1,42	1,18
690C-17X-2, 10-12 (2)	690-23 (2)	Foraminifera	67,93	7,40	10,01	1,56	6,68	1,30	0,29	1,34	0,21	1,26	0,27	0,82	0,79	0,12	1,47	1,18
690C-18X-2, 50-52 (1)	690-24 (1)	Foraminifera	69,31	7,77	14,49	1,74	7,57	1,52	0,32	1,44	0,22	1,27	0,27	0,78	0,77	0,11	1,30	1,21
690C-18X-2, 50-52 (2)	690-24 (2)	Foraminifera	69,31	9,64	12,90	2,01	8,49	1,65	0,34	1,68	0,26	1,53	0,33	0,97	0,94	0,14	1,36	1,18
690C-18X-5, 50-52	690-25	Foraminifera	69,93	14,67	14,51	3,00	11,55	2,32	0,50	2,28	0,35	2,10	0,45	1,26	1,21	0,18	1,20	1,19
690C-19X-2, 70-72	690-26	Foraminifera	71,42	10,37	13,33	1,97	7,42	1,49	0,32	1,57	0,23	1,37	0,30	0,85	0,84	0,13	1,26	1,15

Partie 4 - Evolution de la signature isotopique des eaux profondes dans l'hémisphère sud

690C-19X-4, 70-72	690-27	Foraminifera	71,79	11,53	16,74	2,19	8,16	1,62	0,35	1,74	0,25	1,50	0,32	0,92	0,88	0,13	1,18	1,18
690C-19X-6, 70-72	690-28*	Foraminifera	72,14	8,70	11,05	1,74	6,48	1,31	0,29	1,40	0,21	1,22	0,26	0,75	0,68	0,10	1,18	1,24
690C-20X-2, 66-68	690-29*	Foraminifera	72,56	7,39	10,47	1,42	5,22	1,06	0,23	1,06	0,16	0,96	0,20	0,60	0,57	0,09	1,21	1,14
690C-20X-4, 70-72	690-30*	Foraminifera	72,92	7,85	11,23	1,42	5,17	1,04	0,22	1,02	0,16	0,96	0,21	0,63	0,63	0,10	1,30	1,06
690C-20X-6, 70-72	690-31*	Foraminifera	73,26	8,57	15,68	1,59	5,76	1,21	0,26	1,16	0,19	1,13	0,24	0,73	0,75	0,12	1,40	1,07
690C-22X-1, 70-71	690-34	Foraminifera	74,98	10,53	23,05	2,13	8,78	1,73	0,38	1,70	0,26	1,52	0,32	0,96	0,90	0,13	1,23	1,18
690C-22X-3, 70-72	690-35	Foraminifera	75,71	11,36	24,13	2,77	11,74	2,36	0,48	2,27	0,33	1,91	0,38	1,06	0,85	0,12	0,96	1,41
690C-11X-1, 20-22	RT 690-01	Residue fraction	58,77	27,24	61,08	10,46	40,52	8,15	1,79	7,63	1,12	6,45	1,29	3,39	2,52	0,34	0,88	1,54
690C-11X-1, 70-72	RT 690-02	Residue fraction	58,81	17,56	45,03	6,48	24,57	4,89	1,06	4,48	0,66	3,78	0,76	2,04	1,61	0,22	0,89	1,44
690C-11X-3, 60-62	RT 690-08 (HH)	Residue fraction	59,04	51,88	96,01	14,84	60,42	12,84	3,30	12,24	1,83	10,49	2,10	5,45	4,07	0,55	0,91	1,57
690C-16X-2, 130-132	RT 690-22	Residue fraction	66,82	63,50	85,58	19,58	82,10	17,77	3,90	17,56	2,45	13,96	2,78	7,22	5,20	0,84	0,95	1,62
690C-17X-2, 10-12	RT 690-23	Residue fraction	67,93	25,50	36,93	11,44	45,19	9,01	1,91	8,56	1,26	7,34	1,47	3,86	2,83	0,37	0,92	1,59
690C-18X-2, 50-52	RT 690-24	Residue fraction	69,31	26,22	42,17	11,37	45,54	9,27	1,99	8,76	1,28	7,40	1,48	3,80	2,79	0,38	0,91	1,62
690C-18X-2, 50-52	RT 690-24 (HH)	Residue fraction	69,31	71,77	86,87	19,21	79,60	17,09	4,34	17,31	2,49	13,89	2,78	7,20	5,26	0,73	0,90	1,63
690C-22X-1, 70-71	RT 690-34	Residue fraction	74,98	36,84	93,25	15,05	57,20	11,19	2,30	9,90	1,46	8,34	1,63	4,25	3,19	0,43	0,79	1,49
Site 700																		
700B-30R-1, 79-81	700-03*	Foraminifera	60,39	6,34	11,88	1,03	3,68	0,75	0,18	0,78	0,14	0,93	0,21	0,68	0,80	0,12	2,10	0,90
700B-34R-2, 72-73,5	700-08	Foraminifera	64,18	8,88	17,28	1,46	5,35	1,08	0,26	1,18	0,20	1,33	0,30	0,91	0,96	0,14	1,79	1,03
700B-38R-5, 70-71,5	700-12	Foraminifera	67,82	10,28	10,62	1,80	6,62	1,30	0,30	1,36	0,23	1,43	0,32	0,93	0,95	0,14	1,48	1,08
700B-43R-1, 101,5-103	700-15*	Foraminifera	71,40	15,43	14,29	2,41	8,27	1,54	0,35	1,67	0,27	1,74	0,39	1,17	1,30	0,19	1,45	0,96
700B-48R-2, 49,5-51	700-19*	Foraminifera	75,41	8,54	11,83	1,23	4,08	0,73	0,17	0,85	0,13	0,84	0,19	0,56	0,63	0,09	1,33	0,94
700B-49R-5, 20,5-22	700-22	Foraminifera	76,78	12,21	21,80	2,07	7,28	1,40	0,33	1,51	0,22	1,37	0,29	0,87	1,00	0,15	1,34	1,00
700B-51R-2, 20-21,5	700-27	Foraminifera	85,26	12,09	21,56	1,80	5,87	1,03	0,23	1,02	0,18	1,15	0,25	0,74	0,76	0,11	1,14	0,94
700B-51R-5, 71,5-73	700-32	Foraminifera	86,56	11,46	17,88	1,80	6,16	1,11	0,25	1,09	0,18	1,11	0,24	0,72	0,74	0,11	1,13	0,96
700B-53R-1, 69-70,5	700-36	Foraminifera	88,17	15,52	24,47	1,88	6,92	1,09	0,26	1,13	0,18	1,19	0,27	0,86	0,98	0,15	1,24	0,79
700B-54R-1, 71-72,5	700-39	Foraminifera	89,35	14,48	24,86	2,17	7,17	1,21	0,28	1,16	0,20	1,25	0,28	0,89	1,00	0,15	1,24	0,83
700B-34R-2, 72-73,5	RT 700-08 (HH)	Residue fraction	64,18	28,95	62,83	9,03	37,71	8,14	2,21	7,75	1,13	6,41	1,27	3,29	2,38	0,31	0,89	1,65
700B-43R-1, 101,5-103	RT 700-15 (HH)	Residue fraction	71,40	64,37	78,52	18,71	79,28	16,97	4,07	15,74	2,21	12,14	2,35	5,92	3,97	0,54	0,71	1,67

¹ A '(1)' or '(2)' at the end of the sample ID indicates a sample duplicate. An asterisk signals a foraminifera sample for which planktonic species were mixed with benthic species.

² 'HH' indicate a modified protocol for REE extraction from the detrital fraction, with a leaching during one night with 15% AA+1M HH soaking under agitation prior to the fusion, in place of simple AA decarbonation, to avoid contamination by authigenic marine oxides.

³ Details of the age model are given in the Supplementary information.

⁴ Calculations of the HREE/LREE and MREE/MREE* normalised ratios with the Post-Archean Australian Shale (PAAS) normalised concentrations, with HREE=(Tm)N+(Yb)N+(Lu)N, LREE=(La)N+(Pr)N+(Nd)N, MREE=(Gd)N+(Tb)N+(Dy)N, and MREE*=(HREE+LREE)/2. PAAS values after Taylor and McLennan (1985).

References

- Ali, J.R., Aitchison, J.C., 2009. Kerguelen Plateau and the Late Cretaceous southern-continent bioconnection hypothesis: tales from a topographical ocean. *Journal of Biogeography* 36 (9), 1778–1784.
- Amakawa, H., Alibo, D. S., Nozaki, Y., 2004. Nd abundance and isotopic composition distributions of surface seawaters of the Northwest Pacific Ocean and its adjacent seas. *Geochemical Journal* 38, 493–504.
- Amakawa, H., Sasaki, K., Ebihara, M., 2009. Nd isotopic composition in the central North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4705–4719.
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Lacan, F., Jeandel, C., 2009. Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical - biogeochemical model. *Biogeosciences* 6, 2829–2846.
- Arraes-Mescoff, R., Roy-Barman, M., Coppola, L., Souhaut, M., Tachikawa, K., Jeandel, C., Sempéré, R., Yoro, C., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE, and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Mar. Chem.* 73, 1–19.
- Axelsson, M.D., Rodushkin, I., Ingri, J., Ohlander, B., 2002. Multielemental analysis of Mn–Fe nodules by ICP-MS: optimisation of analytical method. *Analyst*. 127, 76–82.
- Barker, P. F., 1983. Tectonic evolution and subsidence history of the Rio Grande Rise. In: P. F. Barker, R. L. Carlson, D. A. Johnson (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 72*, Washington (U.S. Government Printing Office), 953–976.
- Barker, P. R., Kennett, J. P., et al., 1988. Shipboard Scientific Party, site 690. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 183–292.
- Barrat, J.A., Keller, F., Amossé, J., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., Hirata, T., 1996. Determination of rare earth element in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostand. Newslett.* 20, 133–139.
- Barrera, E., Savin, S.M., Thomas, E., Jones, C.E., 1997. Evidence for thermohaline-circulation reversals controlled by sea-level change in the latest Cretaceous. *Geology* 25 (8), 715–718.
- Barron, E.J., Fawcett, P.J., Peterson, W.H., Pollard, D., Thompson, S.L., 1995. A simulation of mid-Cretaceous climate. *Paleoceanography* 10, 953–962.
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milfont, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chem. Geol.* 187, 179–199.
- Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R.W., Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. *Earth Plan. Sci. Lett.* 224, 477–495.
- Bayon, G., Barrat, J.-A., Etoubleau, J., Benoit, M., Révillon, S., Bollinger, C., 2009. Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. *Geostand. Geoanal. Res.* 33, 51–62.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Plan. Sci. Lett.* 273, 48–57.
- Buchs, D.M., Arculus, R.J., Baumgartner, P.O., Baumgartner-Mora, C., Ulianov, A., 2010. Late Cretaceous arc development on the SW margin of the Caribbean Plate: Insights from the Gofito, Costa Rica, and Azuero, Panama, complexes. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11.
- Carter, P., Vance, D., Hillenbrand, C.D., Smith, J.A., Shoosmith, D.R., 2012. The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 79, 41–59.
- Chamley, H., Bonnot-Courtois, C., 1981. Argiles authigènes et terrigènes de l'Atlantique et du Pacifique NW (Leg 11 et 58 DSDP) : apport des terres rares. *Oceanologica Acta* 4 (2), 229–238.
- Charbonnier, G., Pucéat, E., Bayon, G., Desmares, D., Dera, G., Durllet, C., Deconinck, J.-F., Amédéo, F., Gourlan, A.T., Pellenard, P., Bomou, B., 2012. Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on continental

- margin: testing the potential of Fe-Mg oxyhydroxide coatings on foraminifera tests. *Geochim. Cosmochim. Acta* 99, 39–56.
- Ciesielski, P. F., Kristoffersen, Y., et al., 1988. Shipboard Scientific Party, site 700. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 114: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 255–361.
- Coffin, M.F., 1992. Emplacement and subsidence of Indian Ocean plateaus and submarine ridges: synthesis of results from scientific drilling in the Indian Ocean. *Geophysical Monograph* 70, American Geophysical Union, 115–125.
- Cramer, B. S., Toggweiler, J. R., Wright, J. D., Katz, M. E. and Miller K. G., 2009. Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. *Paleoceanography*, 24, PA4216, doi:10.1029/2008PA001683.
- Davies, T. A., Luyendyk, B. P., et al., 1974. Shipboard Scientific Party, site 258. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 26*. Washington (U.S. Government Printing Office), 359–414.
- De Baar, H.J., Bacon, M.P., Brewer, P.G., Bruland, K.W., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1943–1959.
- Dubinin, A. V., 2004. Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources* 39 (4), 289–307.
- Dumitru, T.A., Miller, E.L., Osullivan, P.B., Amato, J.M., Hannula, K.A., Calvert, A.T., Gans, P.B., 1995. Cretaceous to recent extension in the Bering Strait region, Alaska. *Tectonics* 14, 549–563.
- Edgar, N.T., Saunders, J.B., et al., 1973. Shipboard Scientific Party, site 152. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 35*. Washington (U.S. Government Printing Office), 331–365.
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Plan. Sci. Lett.* 82, 280–288.
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. *Rev. Geophys.* 40 (1), 1–38.
- Frank, T.D., Arthur, M.A., 1999. Tectonic forcings of Maastrichtian ocean-climate evolution. *Paleoceanography* 14, 103–117.
- Frank, T.D., Thomas, D.J., Leckie, R.M., Arthur, M.A., Bown, P.R., Jones, K., Lees, J.A., 2005. The Maastrichtian record from a depth transect on Shatski Rise (northwest Pacific): a tropical perspective on global ecological and oceanographic changes. *Paleoceanography* 20, PA1008, 1–14.
- Friedrich, O., Erbacher, J., Moriya, K., Wilson, P.A., Kuhnert, H., 2008. Warm saline intermediate waters in the Cretaceous tropical Atlantic Ocean. *Nature Geoscience* 1, 453–457.
- Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J., 2012. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans – A 55 m.y. record of Earth's temperature and carbon cycle. *Geology* 40 (2), 107–110.
- Goldstein, S.L., Hemming, S.H., 2003. Long lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice sheet dynamics. In: Elderfield H. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, New York. 453–489.
- Goldstein, S.L., O'niions, R.K., 1981. Nd and Sr isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature* 292, 324–327.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., 2012. *The Geologic Time Scale 2012*. Elsevier, New York, N.Y., 1176 pp.
- Grandjean, P., Cappelletta, H., Michard, A., Albarède, F., 1987. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains. *Earth and Planetary Science Letters* 84, 181–196.
- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C.H., Klemm, V., Van de Flierdt, T., Halliday, A.N., 2007. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe–Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. *Chem. Geol.* 242, 351–370.
- Gutjahr, M., Hoogakker, B.A.A., Frank, M., McCave, I.N., 2010. Changes in north Atlantic deep water strength and bottom water masses during marine isotope stage 3 (45–35 ka BP). *Quat. Sci. Rev.* 29, 2451–2461.
- Hague, A.M., Thomas, D.J., Huber, M., Korty, R., Woodard, S.C., Jones, L.B., 2012. Convection of North Pacific deep water during Early Cenozoic. *Geology* 40 (6), 527–530.

- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., Mc Manus, J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1265–1279.
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., Mix, A.C., 2005. Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests. *Earth and Planetary Science Letters* 239, 79–97.
- Hallam, A., 1985. A review of Mesozoic climates. *Journal of the Geological Society* 142, 433–445.
- Hamilton, N., 1990. Mesozoic magnetostratigraphy of Maud Rise, Antarctica. In: Barker, P. F., Kennett, J. P., et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program)*, 255–260.
- Haq, B.U., 1976. Coccoliths in cores from the Bellinghausen abyssal plain and Antarctic continental rise (DSDP Leg 35). In: Hollister, C.D., Craddock, C., et al., 1976. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 35. Washington (U.S. Government Printing Office)*, 557–567.
- Harbert, W., Alexutin, M., Sokolov, S., Krylov, K., Grigoriev, V., Heiphetz, A., Graham, R., 2001. Paleomagnetism of Cretaceous units of the Mametchinskiy Peninsula, Kuyul Region, Northeastern Russia: implications for development and evolution of the northwest Pacific basin. *Tectonophysics* 340, 215–231.
- Hollister, C.D., Craddock, C., et al., 1976. Shipboard Scientific Party, site 323. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 35. Washington (U.S. Government Printing Office)*, 63–125.
- Horikawa, K., Martin, E.E., Asahara, Y., Sagawa, T., 2011. Limits on conservative behavior of Nd isotopes in seawater assessed from analysis of fish teeth from Pacific core tops. *Earth and Planetary Science Letters* 310, 119–130.
- Huber, B.T., 1990. Maestrichtian planktonic foraminifer biostratigraphy of the Maud Rise (Weddell Sea, Antarctica), ODP Leg 113 Holes 689B and 690C. In: Barker, P.F., Kennett, J.P., et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program)*, 489–513.
- Huber, B.T., 1991. Planktonic foraminifer biostratigraphy of Campanian-Maestrichtian sediments from ODP Leg 114 Sites 698 and 700, southern South Atlantic. In: Ciesielski, P.F., Kristoffersen, Y. et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, College Station, TX (Ocean Drilling Program)*, 114, 281–297.
- Huber, B.T., Hodell, D.A., Hamilton, C.P., 1995. Middle-Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. *Geological Society of America Bulletin* 107, 1164–1191.
- Jeandel, C., 1993. Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 117, 581–591.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchiné, P., Dutay, J.-C., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chem. Geol.* 239, 156–164.
- Jeandel, C., Bishop, J.K., Zindler, A., 1995. Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 535–547.
- Jiménez Berrocoso, Á., MacLeod, K.G., Martin, E.E., Bourbon, E., Isaza Londoño, C., Basak, C., 2010. Nutrient trap for the Late Cretaceous organic-rich black shales in the tropical north Atlantic. *Geology* 38 (12), 1111–1114.
- Jones, E.J.W., Cande, S.C., Spathopoulos, F., 1995. Evolution of a major oceanographic pathway: The equatorial Atlantic. In: Scrutton, R.A., et al. (Eds.), *The tectonics, sedimentation and palaeoceanography of the North Atlantic region. Geological Society of London Special Publication* 90, 199–213.
- Karpoff, A.M., Destigneville, C., Stille, P., 2007. Clinoptilolite as a new proxy of enhanced biogenic silica productivity in lower Miocene carbonate sediments of the Bahamas platform: Isotopic and thermodynamic evidence. *Chemical Geology* 245, 285–304.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2001. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth and Planetary Science Letters* 186, 497–512.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005a. Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 6 (12), Q12008, doi:10.1029/2005GC000956
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005b. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent - ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett.* 232 (3-4), 245–257.
- Le Houédec, S., Meynadier, L., Allegre, C.J., 2009. 80 My high resolution Nd isotopes record in Western Pacific (ODP 807). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, A741–A741.

- Le Houédec, S., Meynadier, L., Cogne, J.P., Allegre, C.J., Gourlan, A.T., 2012. Oceanwide imprint of large tectonic and oceanic events on seawater Nd isotope composition in the Indian Ocean from 90 to 40 Ma. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 13.
- Lugmair, G.W., Marti K., 1977. Sm-Nd-Pu timepieces in the Angra dos Reis meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 35, 273–284.
- Mackey, K.G., Fujita, K., Gunbina, L.V., Kovalev, V.N., Imaev, V.S., Kozmin, B.M., Imaeva, L.P., 1997. Seismicity of the Bering Strait region: Evidence for a Bering block. *Geology* 25, 979–982.
- MacLeod, K.G., Isaza Londono, C., Martin, E.E., Jiménez Berrocoso, Á., Basak, C., 2011. Changes in North Atlantic circulation at the end of the Cretaceous greenhouse. *Nature Geoscience* 4, 779–782.
- MacLeod, K.G., Martin, E.E., Blair, S.W., 2008. Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic. *Geology* 36, 811–814, doi: 10.1130/G24999A.1.
- Martin, E.E., Blair, S.W., Kamenov, G.D., Scher, H.D., Bourbon, E., Bask, C., Newkirk D.N., 2010. Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chemical Geology* 269, 414–431.
- Martin, E.E., Haley, B.A., 2000. Fossil fish teeth as proxies for seawater Sr and Nd isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 64, 835–847.
- Martin, E.E., MacLeod, K.G., Jiménez Berrocoso, Á., Bourbon, E., 2012. Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 327–328, 111–120.
- Martin, E.E., Scher, H.D., 2004. Preservation of seawater Sr and Nd isotopes in fossil fish teeth: bad news and good news. *Earth and Planetary Science Letters* 220, 25–39.
- Moiroud M., Pucéat E., Donnadieu Y., Bayon G., Moriya K., Deconinck J.-F., Boyet M., 2013. Evolution of the neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin: new constraints on possible end-members for the composition of deep-water masses in the Late Cretaceous ocean. *Chemical Geology* 356, 160–170.
- Murphy D.P., Thomas D.J., 2012. Cretaceous deep-water formation in the Indian sector of the Southern Ocean. *Paleoceanography* 27, PA1211, doi:10.1029/2011PA002198.
- Murphy, D.P., Thomas, D.J., 2013. The evolution of Late Cretaceous deep-ocean circulation in the Atlantic basins: Neodymium isotope evidence from South Atlantic drill sites for tectonic controls. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 14, 5323–5340.
- Négrel, P., Casanova, J., Brulhet, J., 2006. REE and Nd isotope stratigraphy of a Late Jurassic carbonate platform, eastern Paris Basin, France. *Journal of Sedimentary Research* 76, 605–617.
- Otto-Bliesner, B. L., Brady, E. C., Shields, C., 2002. Late Cretaceous ocean: Coupled simulations with the National Center for Atmospheric Research Climate System Model. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 107 (D2), doi:10.1029/2001JD000821.
- Picard, S., Lécuyer, C., Barrat, J.A., Garcia, J.P., Dromart, G., Sheppard, S.M.F., 2002. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chemical Geology* 186, 1–16.
- Piepgras, D.J., Jacobsen, S.B., 1988. The isotopic composition of neodymium in the North Pacific. *Geochimica Cosmochimica Acta* 52, 1373–1381.
- Piepgras, D.J., Jacobsen, S.B., 1992. The behavior of rare-earth elements in seawater precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica Cosmochimica Acta* 56, 1851–1862.
- Piepgras, D.J., Wasserburg, G.J., 1982. Isotopic composition of neodymium in waters from the Drake Passage. *Science* 217, 207–217.
- Piepgras, D.J., Wasserburg, G.J., 1987. Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochimica Cosmochimica Acta* 51, 1257–1271.
- Piepgras, D.J., Wasserburg, G.J., Dasch, E.G., 1979. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth and Planetary Science Letters* 45, 223–236.
- Pin, C., Zalduegi, J.F.S., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta* 339, 79–89.

- Pindell, J.L., Kennan, L., 2009. Tectonic evolution of the Gulf of Mexico, Caribbean and northern South America in the mantle reference frame: an update. *Origin and Evolution of the Caribbean Plate* 328, 1–55.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., 2004. Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters* 225, 205–220.
- Piotrowski, A.M., Galy, A., Nicholl, J.A.L., Roberts, N., Wilson, D.J., Clegg, J.A., Yu, J., 2012. Reconstructing deglacial North and South Atlantic deep water sourcing using foraminiferal Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 357, 289–297.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., Zylberberg, D.R., 2008. Oscillating glacial northern and southern deep water formation from combined neodymium and carbon isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 272 (1–2), 394–405.
- Poulsen, C. J., Barron, E.J., Arthur, M.A., Peterson, W.H., 2001. Response of the mid-Cretaceous global oceanic circulation to tectonic and CO₂ forcings. *Paleoceanography* 16, 576–592.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18 (2), doi:10.1029/2002PA000823.
- Pucéat, E., Donnadieu, Y., Ramstein, G., Fluteau, F., Guillocheau, F., 2005. Numerical evidence for thermohaline circulation reversals during the Maastrichtian. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6 (11), doi:10.1029/2005GC000998.
- Reynard, B., Lécuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology* 155, 233–241.
- Robinson, S.A., Murphy, D.P., Vance, D., Thomas, D.J., 2010. Formation of ‘Southern Component Water’ in the Late Cretaceous: Evidence from Nd-isotopes. *Geology* 38, 871–874.
- Robinson, S.A., Vance, D., 2012. Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous. *Paleoceanography* 27, PA1102, doi:10.1029/2011PA002240.
- Sewall, J.O., van de Wal, R.S.W., van der Zwan, K., van Oosterhout, C., Dijkstra, H.A., Scotese, C.R., 2007. Climate model boundary conditions for four Cretaceous time slices. *Climate of the Past* 3, 647–657.
- Shaw, H.F., Wasserburg, G.J., 1985. Sm, Nd in marine carbonates and phosphates. *Geochimica Cosmochimica Acta* 49, 503–518.
- Shields, G., Stille, P., 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* 175, 29–48.
- Shimizu, H., Tachikawa, K., Masuda, A., Nozaki, Y., 1994. Cerium and neodymium isotope ratios and REE patterns in seawater from the North Pacific Ocean. *Geochimica Cosmochimica Acta* 58 (1), 323–333.
- Soudry, D., Glenn, C.R., Nathan, Y., Segal, I., Vonderhaar, D., 2006. Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian–African shield during the Cretaceous–Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation. *Earth-Science Reviews* 78, 27–57.
- Soudry, D., Nathan, Y., Glenn, C.R., 2005. Phosphorus accumulation rates in the Upper Cretaceous–Eocene of the southern Tethys margin – a case study of temporal fluctuations in phosphogenesis and rates of phosphate fluxes. Final scientific report. Submitted to the US–Israel Binational Science Foundation. Geological Survey Israel, Report GSI/01/2005.
- Staudigel, H., Doyle, P., Zindler, A., 1985. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. *Earth and Planetary Science Letters* 76, 45–46.
- Steuber, T., Rauch, M., Masse, J.P., Graaf, J., Malkoč, M., 2005. Low latitude seasonality of Cretaceous temperatures in warm and cold episodes. *Nature* 437, 1341–1344.
- Tachikawa, K., Athias, V., Jeandel, C., 2003. Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 108 (C8), doi:10.1029/1999JC000285.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 1999. A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth and Planetary Science Letters* 170, 433–446.
- Tachikawa, K., Toyofuku, T., Basile-Doelsch, I., Delhaye, T., 2013. Microscale neodymium distribution in sedimentary planktonic foraminiferal tests and associated mineral phases. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 100, 11–23.

- Tanaka, T., et al., 2000. JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium, *Chem. Geol.*, 168, 279–281, doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Thierstein, H. R., 1974. Calcareous Nannoplankton – Leg 26, Deep Sea Drilling Project. In: Davies, T. A., Luyendyk, B. P., et al., *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 26*. Washington (U.S. Government Printing Office), 619–667.
- Thomas, D.J., 2004. Evidence for Production of North Pacific Deep Waters During the early Cenozoic Greenhouse. *Nature* 430, 65–68.
- Thomas, D.J., Bralower, T.J., Jones, C.E., 2003. Neodymium isotopic reconstruction of late Paleocene-Early Eocene thermohaline circulation. *Earth and Planetary Science Letters* 209 (3-4), 309–322.
- Thomas, D.J., Lyle, M., Moore, T.C., Jr., Rea, D.K., 2008. Paleogene deepwater mass composition of the tropical Pacific and implications for thermohaline circulation in a greenhouse world. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 9 (2), Q02002, doi:10.1029/2007GC001748.
- Whitechurch, H., Montigny, R., Sevigny, J.H., Storey, M., Salters, V.J.M., 1992. K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of central Kerguelen Plateau basalts. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 120, 71–77.
- Whittaker, S.G., Kyser, T.K., 1993. Variations in the neodymium and strontium isotopic composition and REE content molluscan shells from the Cretaceous Western Interior seaway. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4003–4014.
- Wright, J., Seymour, R.S., Shaw, H.F., 1984. REE and Nd isotopes in conodont apatites: Variation with geological age and depositional environment. In: Clarck, D.L. (ed.), *Conodont Biofacies and Provincialism*. GSA Special Papers 196, 325–340.
- Zhang, Y., Lacan, F., Jeandel, C., 2008. Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Research, Part 2, Topical Studies in Oceanography* 55 (5-7), 638–652.

Supplementary information for ‘Evolution of neodymium isotopic signature of seawater in the Southern Hemisphere during the Late Cretaceous: implications for intermediate and deep circulation’

By M. Moiroud, E. Pucéat, Y. Donnadieu, G. Bayon, J.-F. Deconinck and S. Voigt

1) Precisions on the age model

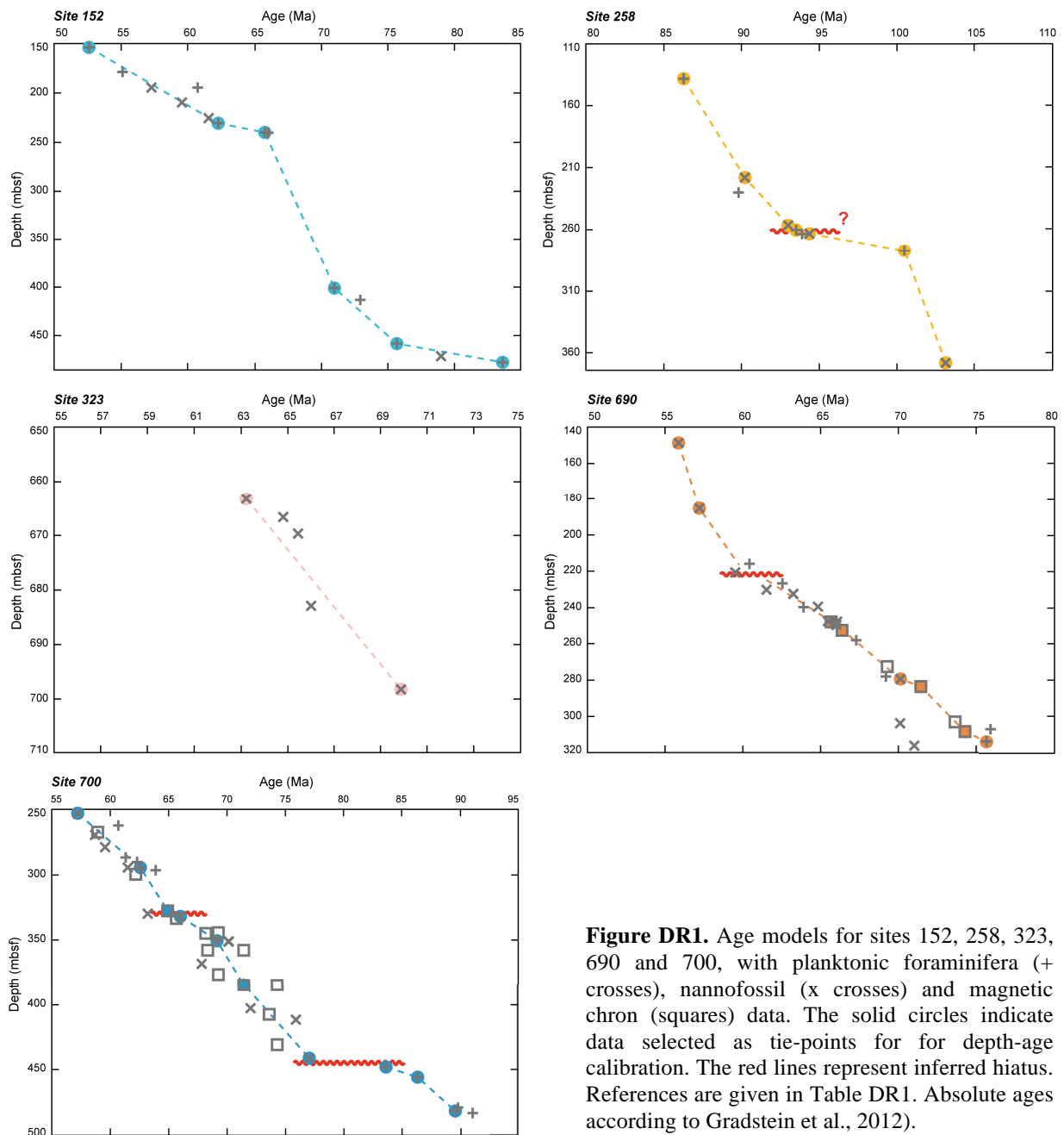


Figure DR1. Age models for sites 152, 258, 323, 690 and 700, with planktonic foraminifera (+ crosses), nannofossil (x crosses) and magnetic chron (squares) data. The solid circles indicate data selected as tie-points for for depth-age calibration. The red lines represent inferred hiatus. References are given in Table DR1. Absolute ages according to Gradstein et al., 2012).

The age models were constructed using published biostratigraphic and magnetostratigraphic data. We interpolated linearly between the data with the line of best fit for the whole set of data (Fig. DR1). The model is calibrated to the timescale of Gradstein et al. (2012). The data, depth, corresponding ages and references are detailed in the Table DR1.

Biostratigraphic/magnetostratigraphic datum	Mean Depth (mbsf)	Age estimates (Ma) (GTS 2012)	Datum reference
Site 152			
FO Globorotalia aragonensis (PF)	153,10	52,54	Premoli Silva and Bolli (1973)
FO Globorotalia angulata (PF)	230,75	62,29	Premoli Silva and Bolli (1973)
FO globigerina pseudobulloides (PF)	240,29	65,76	Premoli Silva and Bolli (1973)
FO Globotruncana contusa (PF)	400,77	71,01	Premoli Silva and Bolli (1973)
LO Globotruncana calcarata (PF)	458,14	75,71	Premoli Silva and Bolli (1973)
FO Globotruncana elevata (PF)	477,25	83,64	Premoli Silva and Bolli (1973)
Site 258			
Coniacian/Santonian (PF)	137,75	86,30	Herb (1974)
FO Marthasterites furcatus (N)	217,65	90,24	Thierstein (1974)
FO Kampptnerius magnificus (N)	256,08	92,99	Thierstein (1974)
FO Helvetoglobotruncana helvetica (PF)	259,50	93,52	Davies et al. (1974)
<i>Minor hiatus Cenomanian / Turonian?</i>	<i>~260</i>		Davies et al. (1974)
L. alatus Zone / G. obliquum Zone boundary? (N)	263,00	94,39	Davies et al. (1974)
Albian/Cenomanian (PF)	277,00	100,50	Herb (1974)
FO Eiffelithus turriseiffeli (N)	368,19	103,13	Thierstein (1974)
Site 323			
Top NP3 (N)	663,25	63,25	Hollister et al. (1976)
Early Late Maastrichtian (N)	698,25	69,90	Haq (1976)
Site 690			
FO Tribachiatas bramlettei (N)	148,55	55,86	Barker et al. (1988)
FO Discoaster multiradiatus (N)	185,35	57,21	Barker et al. (1988)
<i>Hiatus? (Zone CP4 (N) missing)</i>	<i>213,40</i>		Barker et al. (1988)
	<i>224,80</i>		Barker et al. (1988)
C29N/C29R (M)	247,55	65,69	Hamilton (1990)
C29R/C30N (M)	252,28	66,40	Hamilton (1990)
Bottom Arkhangelskiella cymbaniformis Zone (CC25) (N)	279,43	70,14	Pospichal and Wise (1990)
C31R/C32N (M)	283,39	71,45	Hamilton (1990)
C32R/C33N (M)	308,02	74,31	Hamilton (1990)
Bottom Globotruncanella havanensis (PF)	313,82	75,71	Barrera and Huber (1990)
Site 700			
Base NP9 Zone (N)	252,25	57,21	Ciesielski et al. (1988)
Base P2 Zone (PF)	293,91	62,60	Ciesielski et al. (1988)
C28R/C29N (M)	327,31	64,96	Hailwood and Clement (1991)
<i>Hiatus K/T boundary (min. duration ~0,2 Ma; max ~3 Ma)</i>	<i>~330</i>		Ciesielski et al. (1988)
	<i>~332</i>		Ciesielski et al. (1988)
Top Nephrolithus frequens Zone (CC26) (N)	331,61	66,04	Ciesielski et al. (1988)
FO A. mayaroensis (Base A. mayaroensis Zone) (PF)	350,26	69,18	Huber (1991)
Chron C31R/C32 N boundary	384,80	71,45	Ciesielski et al. (1988)
LO O. campanensis (N)	441,19	77,08	Crux (1991)
<i>Hiatus Early-Mid Campanian (~9 Ma)</i>	<i>~443</i>		Ciesielski et al. (1988)
	<i>~451</i>		Ciesielski et al. (1988)
Campanian / Santonian boundary (PF)	448,02	83,60	Ciesielski et al. (1988)
Santonian / Coniacian boundary (PF)	455,64	86,30	Ciesielski et al. (1988)
LO Dicarinella hagni (PF)	481,99	89,57	Premoli Silva (1991)

Table DR1. List of the biostratigraphic and magnetostratigraphic data used for depth-age calibration of the age models, and references of the data. Numerical ages are according to Gradstein et al. (2012). (PF): planktonic foraminifera; (N): nannofossils; (M): magnetic chrons.

2) Mineralogical analyses

The mineralogical compositions of bulk rock samples from sites 152 (5 samples), 690 (6 samples) and 700 (2 samples) were characterised by X-ray diffraction (XRD) on crushed and finely powdered samples using a mortar and pestel. Additionally, the clay mineralogy of these samples were identified by XRD on oriented mounts of non-calcareous clay-sized particles ($<2\ \mu\text{m}$). Following the analytical procedure of Moore and Reynolds (1997), each specimen was crushed and then finely powdered using a mortar and pestel, then decarbonated using 0.2 N HCl. The deflocculation of clays was completed by repeated washing with distilled water. Particles finer than $2\ \mu\text{m}$ were concentrated by centrifugation.

Diffractionograms were obtained using a Bruker D4 Endeavor diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiations, LynxEye detector and Ni filter, under 40 kV voltage and 25 mA intensity. Three XRD runs were performed for the clay oriented mounts: the first after air-drying, the second after ethylene-glycol solvation, and the third after heating at $490\ ^\circ\text{C}$ for 2 h. The goniometer scanned from 2.5° to 28.5° for XRD run of oriented mounts, and from 2.3° to 65° for the XRD run of powders. The different minerals were identified by the position of their main diffraction peaks on the three XRD runs (Moore and Reynolds, 1997).

For all samples, the bulk mineralogy is characterised by the dominance of quartz and clay minerals (Fig. DR3). The main part of the clay mineral assemblages is represented by random illite/smectite mixed-layers, rich in authigenic, well-crystallised smectite, with additional smaller amounts of kaolinite at sit 152 (Fig. DR3 and DR4). Clinoptilolite derived from the volcanic inputs are also present at sites 152 and 690 (Fig. DR3 and DR4).

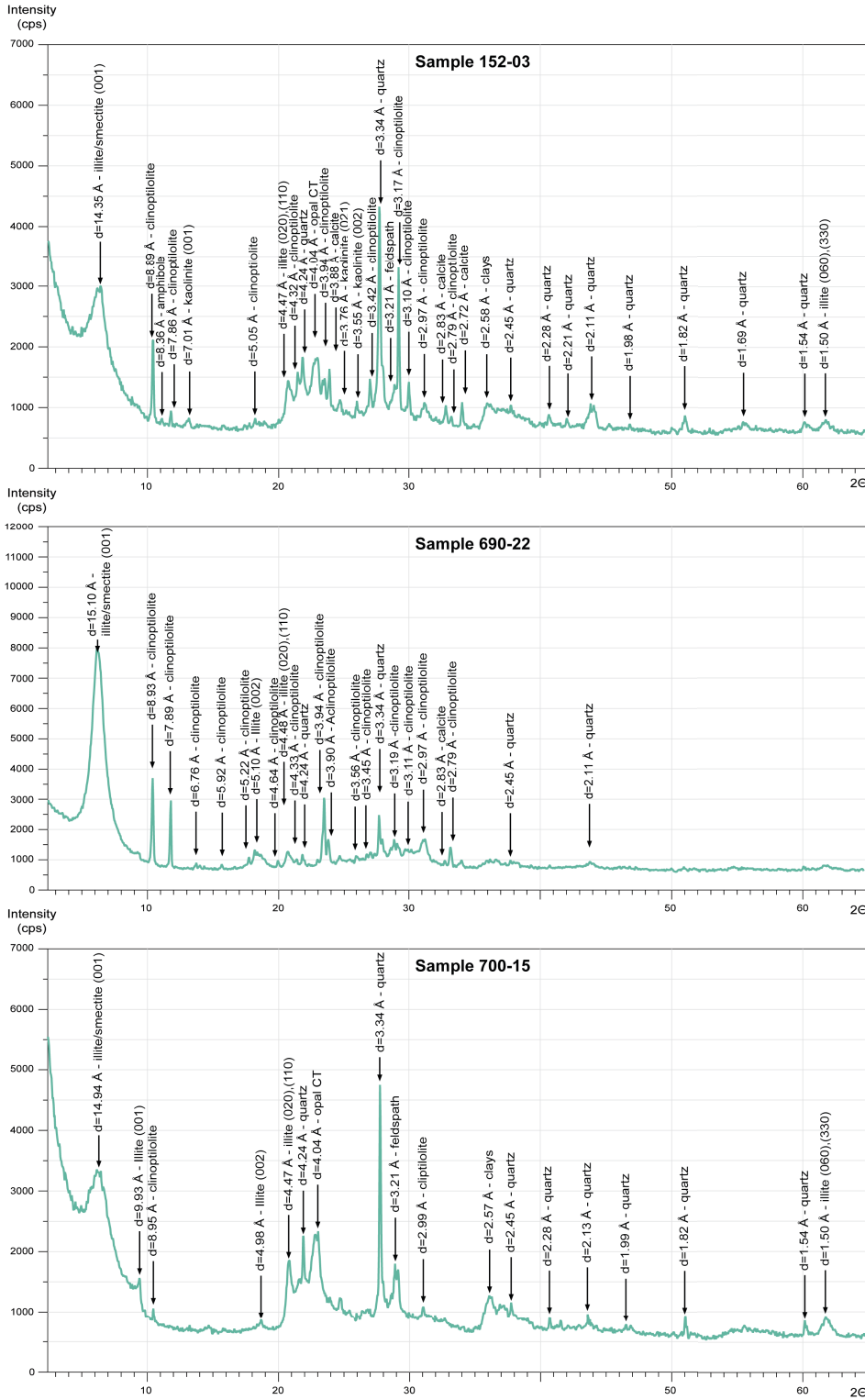


Figure DR2. Diffractogram of powdered run for samples 152-03, 690-22 and 700-15, with position of the diffraction peaks of the main minerals.

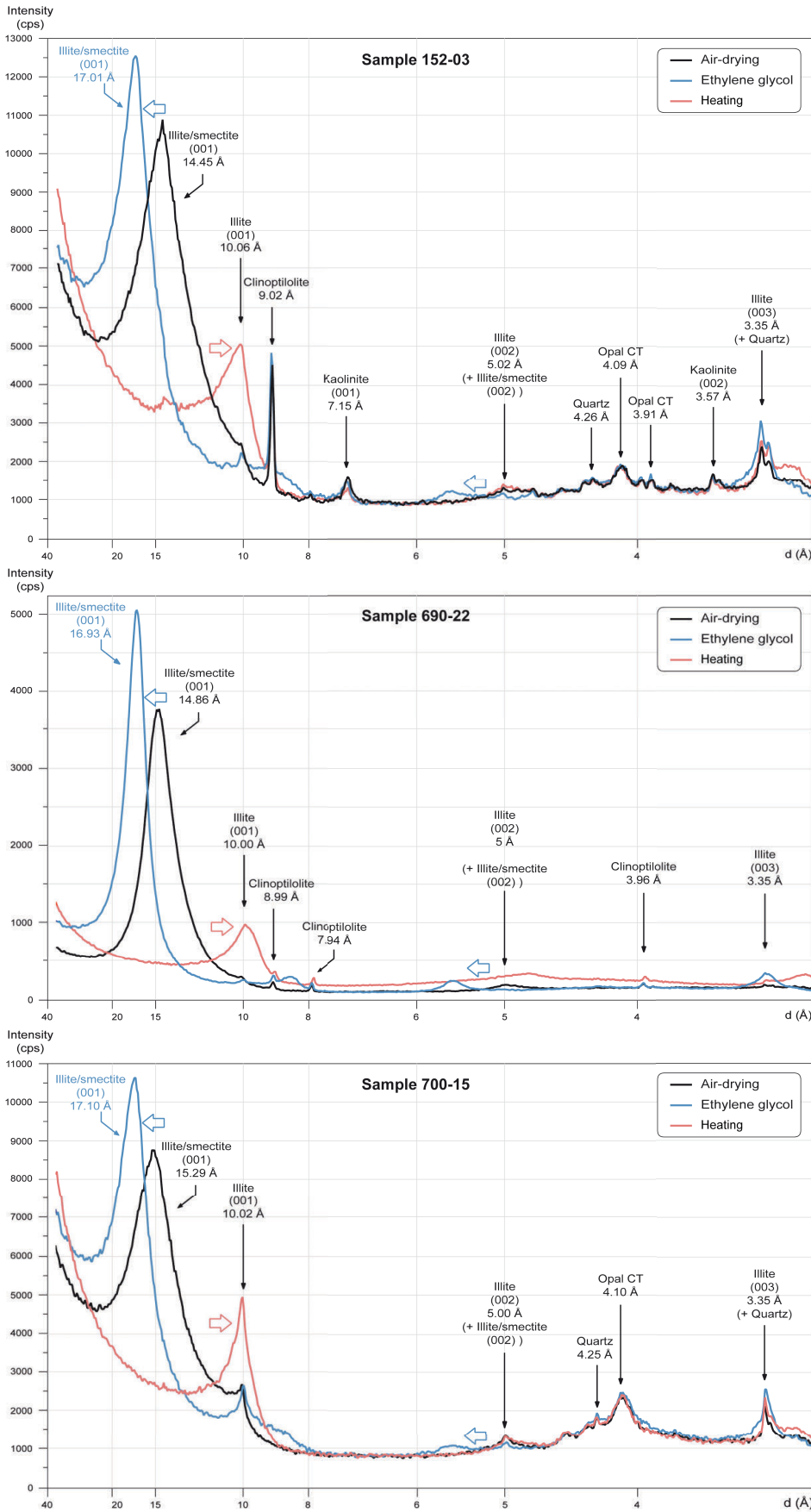


Figure DR3. Position of the main clay minerals on the diffractograms of air-dried, glycolated and heated runs for samples 152-03, 690-22 and 700-15.

References

- Barker, P. R., Kennett, J. P., et al., 1988. Shipboard Scientific Party, site 690. In: Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 183–292.
- Barrera, E., Huber, B.T., 1990. Evolution of Antarctic waters during the Maestrichtian: foraminifer oxygen and carbon isotope ratios, Leg 113. In: Barker, P.F., Kennett, J.P., et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 813–827.
- Davies, T. A., Luyendyk, B. P., et al., 1974. Shipboard Scientific Party, site 258. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 26. Washington (U.S. Government Printing Office), 359–414.
- Ciesielski, P. F., Kristoffersen, Y., et al., 1988. Shipboard Scientific Party, site 700. In: Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 114: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 255–361.
- Crux, J.A., 1991. Calcareous nannofossils recovered by Leg 114 in the Subantarctic South Atlantic ocean. In: Ciesielski, P.F., Kristoffersen, Y. et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 114: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 155–177.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., 2012. The Geologic Time Scale 2012. Elsevier, New York, N.Y., 1176 pp.
- Hailwood, E.A., Clement, B.M., 1991. Magnetostratigraphy of sites 699 and 700, East Georgia Basin. In: Ciesielski, P.F., Kristoffersen, Y. et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 114, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 337–357.
- Haq, B.U., 1976. Coccoliths in cores from the Bellinghausen abyssal plain and Antarctic continental rise (DSDP Leg 35). In: Hollister, C.D., Craddock, C., et al., 1976. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 35. Washington (U.S. Government Printing Office), 557–567.
- Herb, R., 1974. Cretaceous planktonic foraminifera from the Eastern Indian ocean. In: Davies, T. A., Luyendyk, B. P., et al., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 26. Washington (U.S. Government Printing Office), 745–769.
- Hamilton, N., 1990. Mesozoic magnetostratigraphy of Maud Rise, Antarctica. In: Barker, P. F., Kennett, J. P., et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Volume 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 255–260.
- Hollister, C.D., Craddock, C., et al., 1976. Shipboard Scientific Party, site 323. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 35. Washington (U.S. Government Printing Office), 63–125.
- Huber, B.T., 1991. Planktonic foraminifer biostratigraphy of Campanian-Maestrichtian sediments from ODP Leg 114 Sites 698 and 700, southern South Atlantic. In: Ciesielski, P.F., Kristoffersen, Y. et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 114, 281–297.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edition. Oxford University Press, Inc., New York, N.Y., 400 pp.
- Pospichal, J.J., Wise, W., Jr., 1990. Maestrichtian calcareous nannofossil biostratigraphy of Maud Rise ODP Leg 113 sites 689 and 690, Weddell Sea. In: Barker, P.F., Kennett, J.P., et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 465–487.
- Premoli Silva, I., 1991. Oldest Cretaceous planktonic foraminifera from Hole 700B. In: Ciesielski, P.F., Kristoffersen, Y. et al., Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 114, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 299–302.
- Premoli Silva, I., Bolli, H.M., 1973. Late Cretaceous to Eocene planktonic foraminifera and stratigraphy of leg 15 sites in the Caribbean Sea. In: Edgar, N.T., Saunders, J.B., et al., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 35. Washington (U.S. Government Printing Office), 499–547.
- Thierstein, H. R., 1974. Calcareous Nannoplankton – Leg 26, Deep Sea Drilling Project. In: Davies, T. A., Luyendyk, B. P., et al., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 26. Washington (U.S. Government Printing Office), 619–667.

2. Synthèse et perspectives : paléobathymétrie, paléogéographie et circulation profonde durant le Crétacé supérieur

2.1. Paléo-océanographie de l'océan Austral

A l'issue des études précédentes, on remarque une grande ressemblance entre les valeurs des sites de l'Atlantique du Sud et des secteurs indien et antarctique de l'océan Austral durant tout le Crétacé supérieur. Elles sont caractérisées à la fois par des gammes de valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ proches et des variations similaires, avec une tendance à la baisse depuis des valeurs comprises entre -8 et -6 unités- ϵ environ durant l'intervalle Turonien-Santonien, jusqu'à des valeurs d'environ -11 à -9 unités- ϵ durant le Maastrichtien (Fig. 4.1). L'hypothèse la plus simple serait l'existence d'une seule et même masse d'eau commune intermédiaire à profonde baignant l'ensemble des bassins austraux. Les variations plus fines, observées pour certains sites au sein des grandes gammes de valeurs communes, pourraient refléter des surimpressions locales liées à l'influence des apports détritiques ou volcaniques sur les eaux, par « *boundary exchange* » ou « *reversible scavenging* » par exemple. La zone de plongement de ces eaux communes devrait être située aux hautes latitudes, au carrefour entre l'Atlantique sud et le secteur indien, confirmant le positionnement géographique de la SCW près de l'Antarctique (Fig. 4.2).

Toutefois, Robinson et al. (2010) et Robinson et Vance (2012) n'avaient daté la mise en place durable de la SCW qu'à partir du Campanien, sous l'effet à la fois du refroidissement général de la fin du Crétacé supérieur et de l'ouverture de l'Atlantique équatorial. Avant cette ouverture, un confinement des différents bassins océaniques de l'Atlantique et de l'océan Austral a été privilégié, ainsi que des eaux plus stratifiées du fait d'une circulation océanique ralentie (Poulsen et al., 2001). Cette configuration aurait pu favoriser les phénomènes de « *reversible scavenging* » entre particules volcaniques et eau ambiante dans la colonne d'eau et augmenter les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des eaux profondes dans les régions de volcanisme actif. Un analogue actuel serait le secteur ouest du Pacifique central, où les eaux profondes peu radiogéniques de l'Antarctique voient leur valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ augmenter (de ~ -8 à -4 unités- ϵ) au voisinage de l'Indonésie (Horikawa et al., 2011). La mise en place de la SCW et d'une circulation plus vigoureuse suite à l'ouverture de l'Atlantique équatorial auraient pu permettre l'exportation des eaux moins radiogéniques du secteur antarctique vers le nord et l'est, provoquant ainsi la baisse des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites austraux durant le Campanien.

Les derniers travaux de Murphy & Thomas (2012 ; 2013) suggèrent que la mise en place de plusieurs zones de plongement des eaux dans les hautes latitudes de l'océan austral ait pu subvenir bien plus tôt, dès la fin de l'Albien. Ces auteurs confinent cependant la distribution spatiale des masses d'eaux profondes ainsi générées au secteur antarctique et à la partie sud-est de l'Atlantique sud. Ces masses d'eau ne s'étendraient dans les autres bassins qu'à partir du début du Campanien à la faveur de l'intensification de la SCW. Ils s'appuient sur le fait que les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites de l'Atlantique sud et du site 1138 à l'ouest du

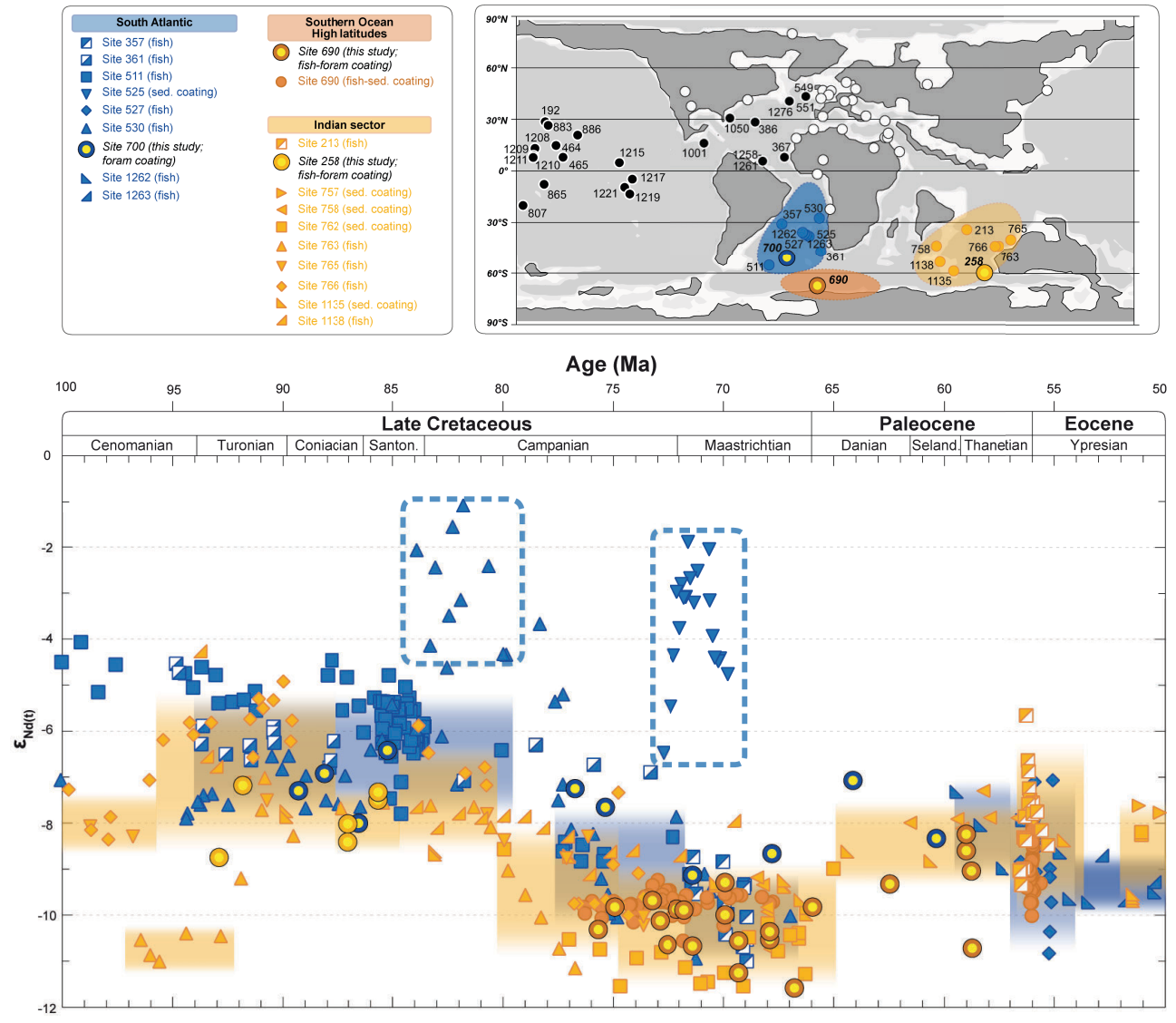


Figure 4.1. Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques de la littérature et de la thèse (remplis en jaune) dans l'océan Austral, le secteur indien et l'Atlantique sud durant le Crétacé et le début du Paléogène. Positions des sites pour ~70 Ma, d'après la reconstruction paléogéographique de Sewall et al. (2007). Les données de la littérature sont reportées en détail dans l'Annexe 6.

Plateau de Kerguelen (~-7 à -5 unités- ϵ) semblent plus radiogéniques que celles des sites du secteur indien à l'est du Plateau (~-8 à -6) avant 80 Ma (Fig. 4.1). Le système Rio Grande Rise-Walvis Ridge et le Plateau de Kerguelen agiraient comme barrières géographiques, interdisant l'accès à la partie nord de l'Atlantique sud et à l'est du secteur indien jusqu'à la subsidence de ces obstacles durant le Campanien (Fig. 4.3). Ainsi séparés, les différents bassins austraux seraient influencés par plusieurs sources locales d'eaux intermédiaires à profondes, relativement indépendantes les uns des autres. L'Atlantique sud serait un bassin aux eaux plutôt stratifiées, alimentées par une masse d'eaux profondes se formant entre l'Inde, l'ouest du Plateau de Kerguelen et l'Antarctique, et des eaux intermédiaires plus radiogéniques formées aux environs de la mer de Weddell. Le secteur indien à l'est du plateau serait alimenté par une autre zone de plongement des eaux, caractérisées par des valeurs moins radiogéniques (Murphy & Thomas, 2013). Cependant, nos nouvelles

données pour les sites 258 au sud du proto-océan Indien et 700 au centre de la portion sud de l'Atlantique sud sont caractérisées par des gammes de valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ plutôt proches (~ -8 à -6 unités- ϵ). Excepté pour les valeurs plus radiogéniques des sites 511 et 766, l'ensemble des données des bassins de l'Atlantique sud et du secteur indien avant 80 Ma nous paraît au contraire relativement homogène. Elles ne semblent en tout cas pas plus hétérogènes que les données des eaux décrites comme dérivant de la SCW et remplissant les bassins austraux après 80 Ma (Fig. 4.1). Ces observations seraient en faveur d'une masse d'eau commune intermédiaire à profonde baignant l'ensemble de ces bassins, et cela dès le Turonien au moins.

Murphy & Thomas (2013) ont également proposé que la tendance décroissante des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ durant le Campanien reflèterait d'une part une diminution de l'arrivée des eaux de surface radiogéniques du Pacifique par le Passage de Drake, suite à la baisse du niveau marin durant le Crétacé supérieur, et d'autre part la baisse des apports lithogéniques et atmosphériques d'origine volcanique dans l'eau de mer. Du fait de la baisse d'activité des points chauds de Kerguelen, de Marion et de Tristan da Cunha (respectivement à l'origine du Plateau de Kerguelen, du Plateau de Madagascar et du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge) à partir du Campanien, la subsidence et l'ennoiement des plateaux basaltiques et des chaînes volcaniques associées diminueraient drastiquement la quantité de matériel volcanique à l'érosion. Durant ce travail de thèse, nous avons envisagé de tester une autre hypothèse avec l'analyse de la fraction détritique du site 690. En effet, cette décroissance aurait également pu être la conséquence de changements dans la composition isotopique des apports continentaux près de la zone source de production de la SCW, et la co-variation entre le signal détritique et le signal marin aurait pu fournir une explication alternative pour la baisse des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ durant le Campanien. Cependant, ces échantillons de fraction détritique présentent une fraction argileuse largement dominées par des smectites volcanogènes (provenant de l'altération sous-marine de verres volcaniques) par rapport à la phase argileuse détritique. On note par ailleurs la présence de clinoptilolite, correspondant à une phase minérale authigène formée à l'interface eau-sédiment (*Supplementary information* de Moiroud et al., *in prep.*). Ces échantillons portent par conséquent un signal mixte, à la fois détritique et d'eau de mer. Les valeurs isotopiques de cette fraction mixte pour le forage 690 sont par ailleurs dans la même gamme que celle de l'eau de fond. Cette similarité pourrait être due à une production d'eaux profondes dans ce secteur, avec des eaux de surface très influencées par la signature des apports détritiques et exportant cette signature lors de la plongée des eaux. Mais l'abondance des argiles authigènes plaide plutôt ici en faveur d'une signature du résidu provenant en grande partie de l'eau de mer. Ces observations soulèvent également des questions concernant les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ des échantillons de fraction détritique publiés dans la littérature pour les forages DSDP/ODP profonds où la formation d'argiles et d'autres minéraux authigènes n'est sans doute pas rare. Pour les sédiments du Crétacé et du Paléogène, la plupart des protocoles de séparation de la fraction détritique silicatée utilisent généralement une décarbonatation à l'acide acétique (AA), puis une dissolution des oxydes authigéniques au chlorohydrate d'hydroxylamine (HH), voire au citrate de sodium/dithionite de sodium, adaptés des procédures de Hovan (1995), Bayon et al. (2002) ou Gutjahr et al. (2007) (Martin et al., 2012 ; Hague et al., 2012 ; Murphy &

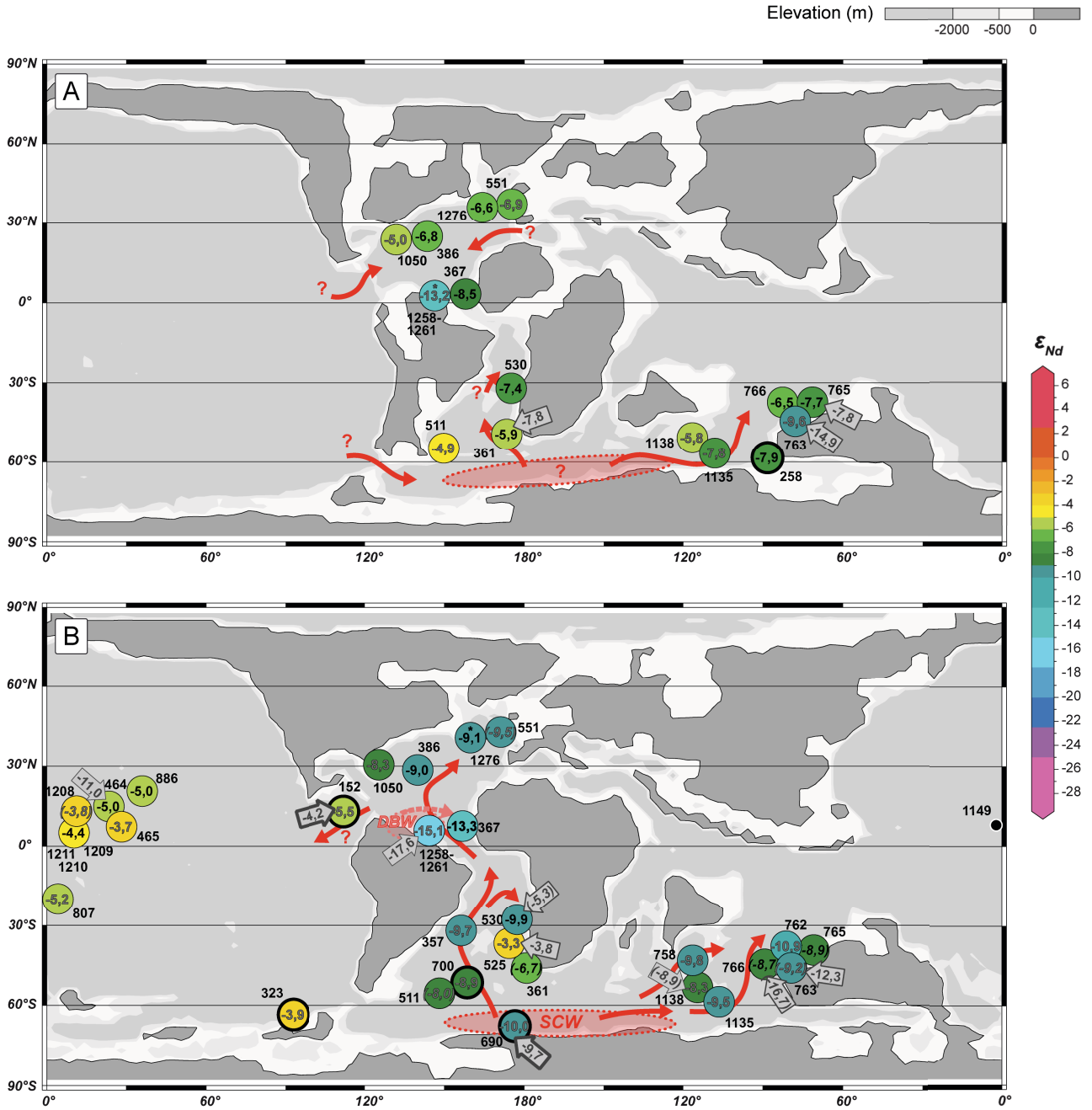


Figure 4.2. Moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques disponibles dans la littérature (cercles noirs fins) et des sites océaniques de cette thèse (cercles noirs épais) durant (A) l'intervalle Cénomanien-Turonien et (B) le Maastrichtien. Reconstitutions paléogéographiques pour ~95 et ~70 Ma d'après Sewall et al. (2007). Les calculs des moyennes sont détaillés dans l'Annexe 8. Les moyennes des sites intermédiaires (paléo-profondeurs comprises entre 500 et 2000 m) sont en gris, celles des sites profonds (> 2000 m) sont en noir. Les valeurs en italique correspondent aux moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ du Campanien, et ont été rajoutées pour les sites n'ayant aucune donnée dans l'intervalle Cénomanien-Turonien ou le Maastrichtien. Les flèches grises indiquent les moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des échantillons de fraction détritique. Les flèches rouges détaillent les hypothèses de circulation profonde proposées dans cette étude. SCW : Southern Component Water ; DBM : Demerara Bottom Water.

Thomas, 2012 ; Voigt et al., 2013). La signature des argiles néoformées et d'autres phases minérales authigènes insolubles à l'AA ou à l'HH reflète sans doute celle de l'eau de fond, et peut par conséquent influencer la signature en néodyme totale de la fraction résiduelle et masquer en partie celle du détritique.

Cependant leur présence n'est généralement pas évoquée dans la littérature (Martin et al., 2010), ce qui jette un doute sur la plupart des mesures interprétées comme purement détritiques. L'allure des spectres de terres rares de la fraction résiduelle pourrait être utilisée pour contrôler l'origine, purement détritique ou non, de la fraction résiduelle analysée, mais ces spectres sont encore assez rarement publiés conjointement aux valeurs d' ϵ_{Nd} dans les études existantes pour le Crétacé.

Par ailleurs, la compilation des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ obtenues durant cette étude et celles de la littérature a mis en évidence non seulement la décroissance des valeurs durant l'intervalle Campanien-Maastrichtien, mais également une tendance croissante dans quasiment tous les bassins océaniques à partir du milieu du Maastrichtien jusqu'à l'Eocène inférieur (Fig. 4.1 et Fig. 4.4). Cette augmentation avait été démontrée pour les sites de Shatsky Rise dans le Pacifique central par Thomas (2004), mais à notre connaissance aucune étude ne l'avait généralisée à l'ensemble des océans du globe. Ces grandes tendances de valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ sont singulièrement synchrones avec le refroidissement du Crétacé supérieur et le réchauffement du début du Paléogène, ce qui indiquerait une certaine relation entre le climat, affectant les températures globales, et la signature isotopique en néodyme des eaux profondes, dérivant de l'altération continentale et de la circulation océanique. Ces observations seront développées dans la Partie 5 de ce travail.

2.2. Circulation océanique et paléo-bathymétrie

D'après nos nouvelles données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ pour les sites 700 et 258, la mise en place d'une zone de convection aux hautes latitudes de l'océan Austral serait ancienne et daterait au moins du Turonien, ce qui est plutôt en accord avec les conclusions de Murphy et Thomas (2013), mais les compositions comparables des eaux intermédiaires et profondes au niveau de ces deux sites au Turonien suggèrent que les eaux intermédiaires à profondes potentiellement produites dans l'océan Austral se seraient étendues jusqu'au secteur indien. Il avait été suggéré que cette éventuelle extension avant le Campanien devait être entravée d'une part vers l'est par le plateau de Kerguelen, et d'autre part vers le nord par le système de Rio Grande Rise-Walvis Ridge, barrant l'Atlantique sud d'est en ouest (Murphy & Thomas, 2012 ; Murphy & Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013) (Fig. 4.3).

La formation de la portion sud du Plateau de Kerguelen, la plus ancienne, remonte à l'Albien, entre ~-115 et -101 Ma, avec une période d'émersion durant les 11 à 20 Ma suivant (Coffin, 1992 ; Whitechurch et al., 1992). A partir du Turonien, la majeure partie du plateau est donc immergée. L'extrémité sud du plateau est actuellement coupée de l'Antarctique par une fosse, le « *Princess Elizabeth Trough* », avec un écart de profondeur de plus de 2000 m entre le plus haut point du plateau et la section la plus profonde de la fosse (Ali & Aitchison, 2009). Avec une telle différence de bathymétrie, et malgré un plateau encore très peu profond, il ne semble pas aberrant d'envisager que les eaux intermédiaires ou profondes aient pu contourner du Plateau de Kerguelen par la fosse sud dès le Turonien, ouvrant ainsi une voie de communication entre les eaux de l'Atlantique et les eaux du secteur indien. Cette possibilité de communication est évoquée par

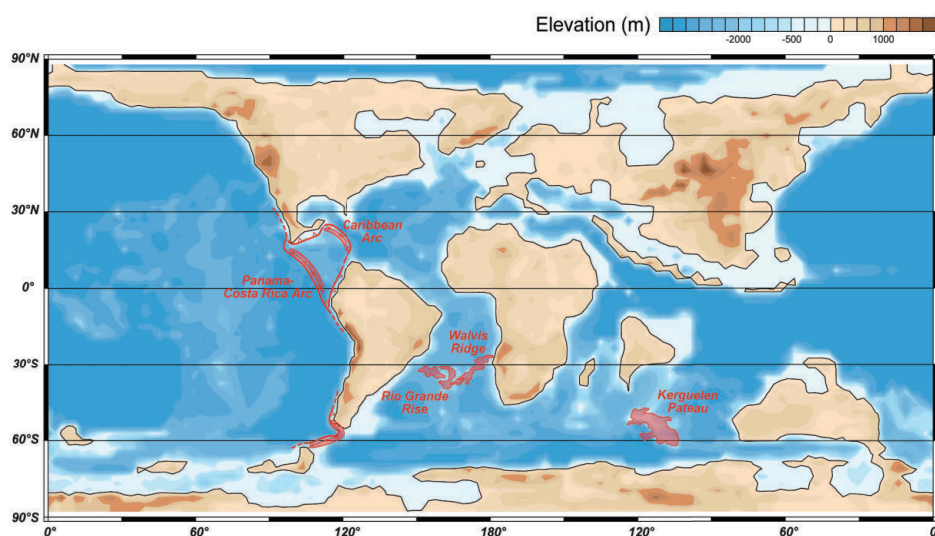


Figure 4.3. Paléo-bathymétrie des fonds océaniques au Maastrichtien, et position des principaux seuils océaniques durant le Crétacé supérieur. D'après la reconstruction pour ~70 Ma de Sewall et al. (2007).

Murphy & Thomas (2013), mais n'est envisagée par ces auteurs que de manière sporadique. Par la suite, la subsidence du plateau durant le Campanien, ainsi que l'ouverture de la dorsale sud-est indienne séparant l'Inde du Plateau de Kerguelen, permet d'améliorer la communication dans l'océan austral (Fig. 4.2).

Entre le Turonien et le début du Campanien, les similitudes sont grandes entre nos nouvelles valeurs du site 700 et celles des autres sites de l'Atlantique sud, au nord du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge (site 530) comme au sud (site 361) (Fig. 4.1). Seules font exception la plupart des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ plus radiogéniques du 511 (~-6/-5 unités- ϵ), peut-être sous l'effet d'apports du Pacifique ou de la surimposition locale d'une signature radiogénique venant de la dissolution de particules volcaniques, comme on le verra plus loin. Ces observations pourraient suggérer un possible franchissement du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge par les eaux de la SCW. Il est cependant difficile d'estimer la profondeur moyenne et encore moins la continuité de cette barrière durant le Crétacé supérieur (Fig. 4.3). Pour le site 525, localisé sur le sommet de Walvis Ridge, les estimations de subsidence de la ride indiquent des paléo-profondeurs de 1000 à 1500 m seulement durant le Maastrichtien, et inférieures à 500 m avant (Moore et al., 1984). Le site 357 est situé sur le flanc nord de Rio Grande Rise, environ 2000 m plus profond que les parties les plus hautes de la ride (Barker, 1983). Les calculs de subsidence thermique de cette ride ont montré que le site 357 n'était profond que de ~1600 m à la fin du Maastrichtien, et à des profondeurs inférieures à 500 m avant 85 Ma (Thiede, 1977 ; Barker, 1983). Avant le Campanien, une partie du système devait donc être émergée. Il existe cependant de fortes différences topographiques entre les points hauts de ces rides, et des voies de communications auraient pu exister malgré l'émergence partielle du système. Par conséquent, en dépit de la ressemblance entre nos valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites 700 et 530 de part et d'autre du système, un écoulement des eaux depuis l'océan Austral jusque dans la partie nord de l'Atlantique sud avant le Campanien reste encore très spéculatif. A partir du Campanien, au contraire, la subsidence du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge ainsi que l'évolution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ sont en faveur de la propagation de la SCW dans le reste de l'Atlantique sud puis de l'Atlantique nord (Frank & Arthur, 1999 ; Robinson & Vance, 2012 ; Murphy &

Thomas, 2013). Voigt et al. (2013) estiment toutefois que des eaux franchissant la Walvis Ridge auraient porté la trace des eaux radiogéniques du site 525 (~-6 à -2 unités-ε), impactées par des apports volcaniques locaux. La similitude des résultats des sites 511, 530, 357 sur le flanc nord de Rio Grande Rise (Murphy & Thomas, 2013) ainsi que nos résultats du site 700 tendent plutôt à confirmer un contournement du système du côté du Rio Grande Rise, au moins depuis le Campanien (Fig. 4.2), sans que les eaux atteignant le côté nord du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge n'aient nécessairement dû franchir cet obstacle du côté de la Walvis Ridge, comme le suggéraient Voigt et al. (2013).

2.3. Connexions entre le Pacifique et l'Atlantique

Avant le Campanien, les eaux intermédiaires et profondes de l'Atlantique sud présentent une gamme de valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ généralement comprise entre -8 et -6 unités-ε (Fig. 4.4). Comme exposé ci-dessus, nous proposons que ces valeurs correspondent à une masse d'eaux intermédiaire à profonde se propageant dans tout le bassin de l'Atlantique sud et le secteur indien. Le site 511 est une exception notable, avec des valeurs plus radiogéniques comprises entre -6 et -4 unités-ε. Plusieurs explications sont possibles pour ces plus hautes valeurs. La première impliquerait les processus d'interaction entre particules et eaux de mer du « *reversible scavenging* », du fait d'apports volcaniques dans la colonne d'eau (Robinson et al. (2010)). Une autre possibilité serait l'advection d'eaux du Pacifique à travers le passage entre l'Amérique du Sud et la Péninsule antarctique, à travers un équivalent de l'actuel Passage de Drake pour le Crétacé (Murphy & Thomas, 2013) (Fig. 4.3). Il n'existe pas de données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ entre le Barrémien et le Campanien dans le Pacifique, mais les quelques résultats pour l'intervalle Berriasien-Hauterivien des sites 1149 et 1213 (Robinson et al., 2010 ; Murphy & Thomas, 2012), alors situés aux environs de 30°S dans le Pacifique sud, sont caractérisés par des valeurs comprises entre -6 et -5 unités-ε (Fig. 4.4). Quant aux données du Pacifique de l'intervalle Campanien-Maastrichtien, pour des sites alors en positions plus centrales dans le bassin (Thomas, 2004 ; Frank et al., 2005 ; Macleod et al., 2008 ; Le Houëdec et al., 2009 ; Hague et al., 2012 ; Murphy & Thomas, 2012), leurs valeurs sont sensiblement plus radiogéniques, de -5 à -3 unités-ε. Nos nouvelles données de restes de poissons pour le site 323 confirment une signature radiogénique similaire pour les eaux de la mer d'Amundsen, proche de la Péninsule antarctique, durant cet intervalle de temps (Fig. 4.4). Il est donc probable que des eaux avec une signature isotopique d'environ -6 à -3 unités-ε aient pu exister dans le Pacifique sud durant l'intervalle Cénomanién-Turonien. Des reconstitutions paléogéographiques récentes estiment que le paléo-Passage de Drake s'est ouvert entre ~103 et 84 Ma, tout en restant relativement peu profond, puis se referme du fait de la formation d'une cordillère dans la région, jusqu'à l'ouverture définitive du Passage de Drake actuel à partir de ~33-27 Ma (Vérard et al., 2012). Avant le Santonien, il existait par conséquent un passage possible pour les eaux du Pacifique dans l'ouest de l'Atlantique sud, bien que certainement peu profond (Murphy & Thomas, 2013). Ces apports radiogéniques pourraient ainsi avoir contribué au signal de -5 à -4 unités-ε des eaux intermédiaires enregistré par le site

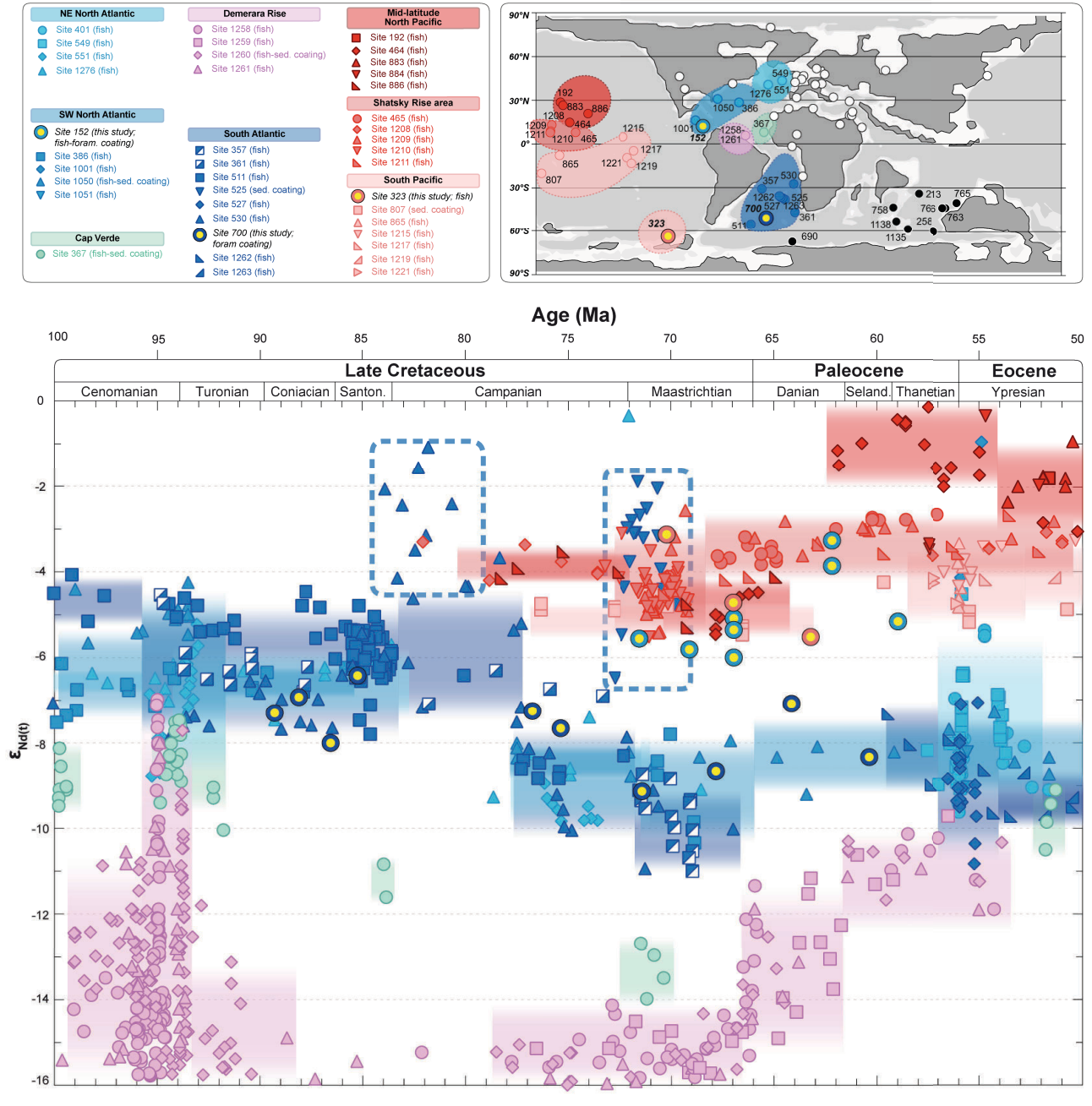


Figure 4.4. Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques de la littérature et de la thèse (remplis en jaune) pour l'océan Pacifique et l'Atlantique durant le Crétacé et le début du Paléogène. Positions des sites pour ~70 Ma, d'après la reconstruction paléogéographique de Sewall et al. (2007). Les données de la littérature figurent dans l'Annexe 6.

511. Par ailleurs, Murphy & Thomas (2013) avaient interprété les sensibles différences de valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des bassins austraux comme la signature de plusieurs masses d'eaux indépendantes, avec des eaux plus radiogéniques dans le secteur ouest de l'Atlantique sud (-6 à -5), puis de moins en moins radiogéniques vers l'est du secteur indien (jusqu'à ~-8). Nous suggérons que ce gradient est-ouest de valeurs pourrait également traduire une influence de moins en moins prononcée des eaux du Pacifique sur la potentielle masse d'eau commune profonde occupant les bassins austraux, à mesure que l'on s'éloigne du Passage de Drake.

Durant le Crétacé, une autre possibilité de connexion avec le Pacifique existait avec l'Atlantique Nord par le Passage des Caraïbes. A partir de l'Aptien, la subsidence de la future plaque des Caraïbes, faisant encore partie de la plaque Farallon (Pacifique nord-ouest), entre les blocs continentaux de l'Amérique du Nord et de l'Amérique du sud, provoque la création de l'arc des Caraïbes (Pindell & Kennan, 2009 ; Buchs et al., 2010) (Fig. 4.3). Avant le Campanien, les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ des sites de l'Atlantique nord sont typiquement comprises entre -7 à -5 unités- ϵ environ (Fig. 4.4). On constate toutefois avant le Coniacien des valeurs légèrement plus radiogéniques pour le site 1051 de Blake Nose par rapport aux sites plus orientaux de l'Atlantique nord, ce qui a été interprété comme une possible influence des eaux plus radiogéniques du Pacifique passant par le Passage des Caraïbes (Robinson & Vance, 2012 ; Martin et al., 2012). A partir du Campanien, la plaque des Caraïbes se détache de la plaque Farallon et une seconde zone de subduction se met en place, à l'origine de l'arc de Panama-Costa Rica (Pindell & Kennan, 2009 ; Buchs et al., 2010) (Fig. 4.3). Bien que l'activité de ces deux arcs volcaniques complique la paléo-bathymétrie du passage, avec la présence d'archipels volcaniques émergés attestée par des couches de cendres dans les dépôts marins de la région (Edgar et al., 1973 ; Meschede & Frisch, 1998 ; Scotese, 2001), certains auteurs considèrent que la passage était suffisamment ouvert pour permettre une circulation profonde (Hay et al., 1999 ; Sewall et al., 2007 ; Trabucho-Alexandre et al., 2010). Du point de vue des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$, les sites de l'Atlantique nord enregistrent une forte baisse au cours du Campanien (~-10 à -8 unités- ϵ), ce qui les différencie clairement des valeurs contemporaines des sites du Pacifique (~-5 à -3 unités- ϵ) (Fig. 4.4). La fin des apports en eaux du Pacifique, du fait de la restriction du Passage des Caraïbes durant la fin du Crétacé, pourrait être en partie responsable de cet écart de valeurs (Martin et al., 2012 ; Robinson & Vance, 2012 ; Voigt et al., 2013). Nos nouveaux résultats pour le site 152 à la fin du Crétacé, situé alors entre les deux zones de subduction, est caractérisé par des valeurs radiogéniques (~-6 à -3 unités- ϵ) beaucoup plus proches des valeurs contemporaines du Pacifique que de celles des autres sites de l'Atlantique de Nord (Fig. 4.4). Ce signal radiogénique pourrait être lié à l'influence locale du « *reversible scavenging* » du fait des apports volcaniques dans les eaux de la région des Caraïbes, attestés par la présence de cendres dans les sédiments du site 152 (Edgar et al., 1973). Cependant, il est intéressant de constater que les valeurs des résidus de roche totale sont encore plus radiogéniques que celles de l'eau de mer enregistrées par les foraminifères (Fig. 4.2). Ces résidus ont certainement enregistré un mélange entre un signal d'eau de mer porté par les argiles authigènes et un signal réellement détritique porté par les argiles héritées de l'érosion continentale. Mais le fait que les valeurs du résidu soient plus radiogéniques que le signal local d'eau de mer montre que la phase purement détritique doit avoir une composition plus radiogénique encore que la fraction résiduelle totale, car cette dernière porte une phase authigène ayant enregistré la signature moins radiogénique de l'eau de mer. Si la signature détritique locale est plus radiogénique que l'eau de mer, cela impliquerait alors que cette eau moins radiogénique provient d'une autre région. Même en cas de « *boundary exchange* » et de « *réversible scavenging* » avec des particules détritiques radiogéniques, l'eau de mer initialement apportée dans la région devait être encore moins radiogénique. Au vu des valeurs peu radiogéniques des sites de l'Atlantique nord comparés à ceux du Pacifique pour le Maastrichtien, les eaux enregistrées par le site 152 devaient provenir

de l'Atlantique, impliquant un flux d'est vers l'ouest si la communication des eaux intermédiaires à travers le passage des Caraïbes était possible (Fig. 4.2). A l'inverse, il paraît moins concevable que les eaux radiogéniques du Pacifique voient leurs valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ baisser en circulant vers l'est dans une zone où elles sont soumises à l'influence des apports volcaniques.

2.4. L'Atlantique du Nord et l'Atlantique du Sud

Avant l'approfondissement de l'Atlantique équatorial durant l'intervalle Santonien-Campanien (Jones et al., 1995), les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites de l'Atlantique nord et sud présentent une convergence et une co-variation remarquable. Ces valeurs sont caractérisées par une décroissance commune, aboutissant à une gamme comprise entre ~ -10 à -8 unités- ϵ , à la seule exception du site 361 dont les valeurs ne baissent pas (Fig. 4.4). Ces événements ont été longuement discutés durant ces dernières années, et la plupart des auteurs s'accordent pour proposer l'intensification de la convection profonde dans l'océan Austral, générant la SCW. Celle-ci se propage dans le secteur indien et l'Atlantique sud jusque dans le bassin de l'Atlantique nord à partir du Campanien, sous l'effet de l'ouverture de l'Atlantique central et de la subsidence du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge (Robinson et al., 2010 ; Robinson & Vance, 2012 ; Murphy & Thomas, 2013). Seul le site 361, en raison de sa grande paléo-profondeur (environ 4000 m), doit être baigné par une masse d'eau de fond plus locale et distincte de la SCW (Murphy & Thomas, 2013). D'autres auteurs se sont opposés à ce scénario, et ont suggéré la mise en place d'une masse d'eau très peu radiogéniques (autour de $-17/-15$ unités- ϵ) se propageant par intermittence jusqu'à des profondeurs abyssales dans l'Atlantique central, à partir de la région de Demerara Rise durant le Crétacé supérieur (MacLeod et al., 2008 ; Jiménez Berrocoso et al., 2010 ; MacLeod et al., 2011 ; Martin et al., 2012). La formation de cette « *Demerara Bottom Water* » (DBW) serait provoquée par la formation d'eaux hypersalines produites par un excès d'évaporation des eaux des mers épicontinentales des bassins brésiliens, la proximité du craton guyanais expliquant la signature très négative. Durant l'intervalle Cénomani-Maastrichtien, les variations du signal isotopique en néodyme de part et d'autre de l'Atlantique équatorial, enregistrées par les sites de Demerara Rise (sites 1258 à 1261) et de Cap Verde (367), sont très singulières et paraissent découplées de celles des autres sites de l'Atlantique (Fig. 4.4). Pour expliquer ces variations, Martin et al. (2012) ont proposé un scénario complexe de remplacement des eaux intermédiaires à profondes tout au long du Crétacé supérieur. Cela impliquerait la succession d'eaux profondes plus radiogéniques formées dans l'ouest téthysien (~ -8 à -6 unités- ϵ) (Pucéat et al., 2005b) et d'eaux profondes peu radiogéniques originaires de l'Atlantique nord ou « *Northern Component Water* » (NCW ; ~ -12 à -10) (Friedrich et al., 2012 ; MacLeod et al., 2011), alternant avec des périodes d'extension de l'étendue des eaux très peu radiogéniques de la DBW (de ~ -14 à -17). Dans tous les cas, la présence de la DBW et/ou de la NCW expliqueraient la baisse des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ dans l'Atlantique du Nord, ce qui limiterait la SCW à l'Atlantique sud jusqu'à la fin du Crétacé. Toutefois, Robinson & Vance (2012) et Murphy & Thomas (2013) estiment que la DBW ne se propage qu'à des

profondeurs intermédiaires, de manière analogue au déversement des eaux de la Méditerranée dans l'Atlantique, et que la NCW ne se développe de manière significative qu'à partir de l'Oligocène inférieur, après l'ouverture entre le Groenland et les mers nordiques (Via & Thomas, 2006). La propagation des eaux non radiogéniques de la SCW à partir du début du Campanien depuis l'océan Austral jusque dans l'Atlantique nord, et passant sous les eaux intermédiaires de la DBW dans l'Atlantique central, semble être pour le moment l'explication la plus satisfaisante concernant la distribution et l'évolution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ dans l'Atlantique (Fig. 4.2).

Résumé de la Partie 4

- ▶ Des sites océaniques ont été sélectionnés dans des secteurs stratégiques de l'hémisphère sud et à proximité des zones de passage entre les différents bassins océaniques, afin de mieux caractériser la circulation intermédiaire à profonde durant le Crétacé supérieur.
 - ▶ La comparaison entre nos nouvelles données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ et celles disponibles dans la littérature nous permet de proposer un certain nombre d'hypothèses. Les eaux intermédiaires à profondes de l'Atlantique sud, de l'océan Austral et du secteur indien de l'océan Austral auraient été en communication au moins depuis le Turonien, et auraient formé une masse d'eau commune dans l'ensemble de ces bassins avant le Campanien. L'origine de cette masse d'eau commune pourrait se situer aux hautes latitudes de l'océan Austral, avec une influence potentielle des eaux du Pacifique à travers le Passage de Drake avant sa fermeture complète vers 84 Ma. A partir du Campanien, nos nouvelles données sont en accord avec une intensification de la production d'eaux profondes dans la région de Maud Rise, à l'origine de la SCW. Cette masse d'eau se propage au nord du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge jusque dans l'Atlantique Nord sous l'effet de l'ouverture du passage de l'Atlantique équatorial et de l'approfondissement du système. Avant le Campanien, le franchissement du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge permettant à la SCW de remplir l'ensemble de l'Atlantique sud reste peu probable. Dans l'Atlantique Nord, les valeurs radiogéniques enregistrées au Cénomanién-Turonien pourraient être liées à une incursion d'eaux radiogéniques du Pacifique à travers le Passage des Caraïbes. Au Maastrichtien en revanche, nos données suggèrent une circulation d'est en ouest à travers ce passage, diminuant les apports en eaux du Pacifique dans l'Atlantique nord. La baisse commune des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ à la fois dans les bassins austraux et dans l'Atlantique nord seraient donc également en partie liée à une réduction des apports en eaux radiogéniques du Pacifique à la fin du Crétacé supérieur.
 - ▶ Ces hypothèses reposent uniquement sur les variations et les similitudes entre les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$. L'utilisation de modèles numériques permettra de tester ces propositions dans la suite de ce travail.
-

Partie 5

Composition isotopique en néodyme et modélisation

Partie 5

Composition isotopique en néodyme et modélisation

1. Introduction – Résumé

L'étude de nouveaux sites néritiques et océaniques a permis d'augmenter la base de données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ disponible pour le Crétacé, avec une attention particulière portée à la signature autour des potentielles zones de production d'eaux profondes. Nous avons récapitulé et discuté les différentes hypothèses proposées dans la littérature concernant les aires de plongement des eaux et la circulation océanique profonde. Toutefois, le nombre de scénarios et les contradictions entre les différents auteurs sont encore importants, sans compter que la couverture des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ reste largement insuffisante pour discuter de la circulation profonde sans ambiguïté. Dans la littérature, la plupart des études se sont appuyées sur la comparaison entre la composition isotopique en néodyme et les isotopes de l'oxygène, voire du carbone, permettant de discuter des variations de température, de l'oxygénation et de la stratification des eaux, ou de la productivité (Thomas, 2004 ; Frank et al., 2005 ; Pucéat et al., 2005b ; Via & Thomas, 2006 ; Jiménez Berrocoso et al., 2010 ; Robinson et al., 2010 ; Zheng et al., 2013). Ces hypothèses de circulation s'appuient également sur les simulations numériques d'autres auteurs. L'étude de Hague et al. (2012) est la seule à coupler directement étude isotopique en néodyme et modélisation dans l'ancien, mais pour le Paléocène et l'Eocène.

Nous avons vu que les principaux désaccords concernaient les changements de zones de production d'eaux profondes et les modifications de la circulation océanique durant le Crétacé supérieur. Les modalités de circulation océanique et l'origine des eaux profondes dans l'océan Austral et l'Atlantique sud varient fortement selon les auteurs (Robinson et al., 2010 ; Murphy & Thomas, 2013), tandis que l'existence d'une NCW dans l'Atlantique nord ou d'une DBW produites aux basses latitudes et atteignant des profondeurs abyssales reste débattue (Thomas et al., 2003 ; Martin et al., 2012 ; Robinson et al., 2012). Avec l'ouverture de la partie centrale de l'Atlantique et son approfondissement durant l'intervalle Santonien-Campanien (Jones et al., 1995), de grandes incertitudes subsistent quant à la propagation de la SCW vers le nord de l'Atlantique. Ces problèmes sont principalement liés au manque de connaissance de la profondeur des seuils océaniques entre les différents bassins (Murphy & Thomas, 2013 ; Voigt et al., 2013). Concernant le Pacifique, les interprétations paléo-océanographiques pour le Crétacé inférieur et le milieu du Crétacé sont rendues difficiles par l'inexistence de données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ de sites océaniques entre l'Hauterivien et le début du Campanien. Quant au Crétacé supérieur, la couverture spatiale des données demeure insuffisante, et les auteurs restent divisés concernant la plongée des eaux dans le Pacifique nord, le Pacifique sud, ou les deux à la fois (Thomas, 2004 ; Frank et al., 2005 ; Hague et al., 2012). Nos nouvelles données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ suggèrent que les signatures isotopiques en néodyme aux hautes latitudes du Pacifique étaient dans une gamme similaire de

valeurs radiogéniques à la fois au nord et au sud, ce qui ne permet pas d'identifier avec certitude la provenance des eaux profondes baignant la portion centrale de cet océan. Par ailleurs, les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ du Crétacé supérieur sont caractérisées par une décroissance synchrone d'environ 2 unités- ϵ dans les différents bassins de l'Atlantique et de l'Océan austral. Cette baisse des valeurs a été interprétée (1) soit comme le résultat de la mise en place d'une production d'eau profonde dans le nord de l'Atlantique (ex. Martin et al., 2012), (2) soit comme le résultat de la mise en place ou de l'intensification de la plongée des eaux dans l'océan Austral, dans le secteur atlantique et/ou indien (ex. Robinson et al., 2010, Robinson et Vance, 2012), (3) soit comme la conséquence d'une diminution de l' ϵ_{Nd} d'une masse d'eau plongeant pour l'ensemble du Crétacé supérieur dans l'océan Austral, induite par une baisse des apports radiogéniques dans ce secteur consécutive à la subsidence de rides et de plateaux volcaniques durant le Crétacé supérieur, et couplée à une diminution des apports d'eaux radiogéniques de surface du Pacifique par un Passage de Drake de moins en moins profond (Murphy & Thomas, 2013).

L'apport des résultats de simulations climatiques paraît donc essentiel pour combler les lacunes des données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$, et tenter de concilier les hypothèses des précédentes études. En particulier, les terrains érodés dans le nord de l'Atlantique et au niveau de l'Antarctique (secteurs atlantique et indien) présentent une signature peu radiogénique. Une plongée des eaux dans le nord de l'Atlantique, circulant vers le sud jusque dans l'océan Austral, et une plongée des eaux dans le sud de l'Atlantique, circulant vers le nord jusque dans l'Atlantique nord, auraient théoriquement un impact similaire sur la distribution des valeurs d' ϵ_{Nd} dans l'Atlantique et le proto-océan Indien, et peuvent expliquer les valeurs observées durant l'intervalle Campanien-Maastrichtien. Il est donc difficile de trancher entre ces hypothèses sur la seule base des signatures isotopiques en néodyme. L'étude présentée cette partie s'attache à explorer les possibilités en terme de circulation océanique d'un point de vue physique à l'aide d'un modèle numérique, avec en paramètres la paléogéographie et le climat du Crétacé supérieur. Jusqu'à présent, les simulations climatiques relatives au Crétacé se sont surtout concentrées sur l'intervalle Cénomanien-Turonien, comprenant l'optimum climatique du Crétacé (Barron et al., 1995 ; Bice & Norris, 2002 ; Bice et al., 2006 ; Trabucchi-Alexandre et al., 2010), ou sur l'impact des changements paléogéographiques sur une période de temps en particulier (Poulsen et al., 1998 ; Poulsen et al., 2001, Fluteau et al., 2007). Durant cette étude, nous avons voulu modéliser l'évolution de la circulation océanique profonde durant le Crétacé supérieur, en comparant la configuration des masses d'eau durant la transition Cénomanien-Turonien avec celle du Maastrichtien. Nous avons utilisé le modèle de circulation générale FOAM (« *Fast Ocean Atmosphere Model* »), un modèle couplé océan-atmosphère de résolution spatiale moyenne (Jacob, 1997), avec des reconstructions paléogéographiques d'après Sewall et al. (2007) pour la position des continents et la paléobathymétrie pour ~95 Ma (transition Cénomanien-Turonien) et ~70 Ma (Maastrichtien inférieur). Le modèle permet de tester l'influence de la paléogéographie et de la température via la concentration atmosphérique en CO_2 sur la circulation océanique. Les résultats de cette étude ont conduit à l'élaboration d'un article soumis à *Nature Geoscience* et actuellement en revue. Dans la suite de cette partie, la répartition des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ sera

rapprochée des résultats de la modélisation. Nous évoquerons également les relations entre les variations des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ et l'évolution des paléo-températures, ainsi que les implications sur les liens entre circulation océanique et évolution climatique.

Late Cretaceous changes in continental configuration: toward a better ventilated ocean?

Yannick Donnadiou^a, Emmanuelle Pucéat^b, Mathieu Moiroud^b, François Guillocheau^c, Jean-François Deconinck^b

^aUMR CEA/CNRS, 1572 Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CE Saclay, Orme des Merisiers, Bât. 701, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

^bUMR CNRS 6282 Biogéosciences, Université de Bourgogne, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon, France

^cUMR CNRS 6118 Géosciences-Rennes, Université de Rennes 1, CS 74205, 35042 Rennes cedex, France

Abstract

Oceanic anoxic events (OAEs) are large-scale events of oxygen depletion in the deep ocean that happened during pre-Cenozoic periods of extreme warmth^{1,2}. They are marked by worldwide marine ecosystem crises and represent major perturbations in the carbon cycle through enhanced organic carbon burial in sediments. Last global OAE occurred at the Cenomanian-Turonian boundary (OAE2) prior to the Late Cretaceous long term cooling³. Ever since, and despite the occurrence of warming events (Zachos et al., 2008), Earth no more experienced such large-scale anoxic conditions. Here we explore the role of major continental configuration changes occurring during the Late Cretaceous on oceanic circulation modes through numerical simulations using a General Circulation Model (GCM), that we confront to existing neodymium isotope data (ϵ_{Nd}). Except from a continuous deep-water production in the North Pacific, the simulations at 95 Ma and 70 Ma reveal major differences marked by a shift in the southern deep-water production sites from South Pacific at 95Ma to South Atlantic and Indian oceans at 70Ma. Our modelling results support an intensification of southern Atlantic deep-water production as well as a reversal of the deep-water fluxes through the Caribbean Seaway as the main causes of the decrease in ϵ_{Nd} values recorded in the Atlantic and Indian deep waters during the Late Cretaceous⁶⁻⁸. We conclude that the change from a sluggish to a much more active circulation depicted by the model in the Atlantic from 95Ma to 70Ma may have driven the disappearance of OAEs after the Late Cretaceous.

In the context of the recent warming, modern ocean deoxygenation that occurs not only on continental margins but also in the tropical oceans worldwide⁹ recalls the model initially invoked for the onset of OAEs¹. Recent studies point to a major role of increased nutrient inputs as a trigger for OAEs^{2,10,11}. Yet ocean circulation, through its impact on oxygen concentration in deep waters, may have played a role on the thresholds required to trigger an oceanic anoxic event. It has been suggested that the Late Cretaceous

changes in climate and continental configuration^{3,13}, with the widening of the Atlantic Ocean and the deepening of the Central Atlantic Gateway, could have induced major changes in the oceanic circulation, that may have impacted the general oxygenation state of the oceanic basins and contributed to the disappearance of these events of large-scale anoxia in the deep ocean^{7,8}. Yet there is no consensus existing on the oceanic circulation modes and on their possible evolution during the Cretaceous, despite recent improvement of the spatial and temporal coverage of neodymium isotopic data (ϵ_{Nd}), a proxy of oceanic circulation^{5-8,14,15}. For instance, the decrease in bottom water ϵ_{Nd} values depicted during the Late Cretaceous in the Atlantic and southern Ocean has been interpreted either as reflecting the initiation of deep-water production in the northern Atlantic¹⁵ or in the South Atlantic and in the Indian Ocean⁶⁻⁸. Additional sources for deep waters have been suggested in the North or South Pacific, or even at low latitude, based on neodymium or oxygen isotope data¹⁶⁻¹⁸. General Climate Models have also been used to study the oceanic circulation during the Cretaceous^{12,19-22}. To our knowledge, no modeling studies have reconstructed the ocean dynamics evolution resulting from the widening of the South and Central Atlantic Ocean and the opening of the North Atlantic occurring between the Cenomanian and the Maastrichtian. Published simulations either focus on a specific time period^{20,21} or are devoted to the impact of the Equatorial Atlantic gateway opening between the Albian and the Cenomanian²². Here we use the fully coupled ocean-atmosphere GCM FOAM to explore the evolution of the oceanic circulation occurring between the mid- and latest Cretaceous periods. The two sets of simulations (called thereafter 95Ma and 70Ma) developed for this study are based on paleogeographic reconstructions for the Cenomanian/Turonian boundary and for the Late Maastrichtian¹³ (Figure 1).

The 95Ma simulation at 1120 ppm CO₂ (4x pre-industrial atmospheric level, i.e. PAL) displays a bipolar oceanic circulation characterized by large areas of deep-water formation located both in the north and in the south of the Pacific Ocean (Figure 2). The production of deep-waters along the northwest boundary of the Pacific Ocean is common to many numerical Cretaceous simulations^{11,20,22}. The sinking occurs over the cyclonic subpolar gyres and is due to the winter cooling of warm and salty surface waters located within this large region²⁰. The use of the land-sea mask of the Maastrichtian for the same atmospheric CO₂ level induces substantial changes in the location of areas of deep-water production in the model. The north Pacific area of deep-water formation is reduced to the northwestern Pacific area only and sinking in the south Pacific area completely disappears. Conversely, the Weddell Sea becomes a larger contributor of deep-waters and a small area of deep-water formation appears along the North-East American margin in the North Atlantic (Figure 2).

Changes in atmospheric CO₂ level from 8 to 2 PAL do not impact the oceanic circulation simulated by FOAM (Figures S1-S2). This is in agreement with two recent modeling studies having both used a Cenomanian paleogeography, the first one based on the GENIE model¹¹, the second one based on the GENMOM model²⁴. They both show that the ocean dynamic does not vary significantly with increasing CO₂ levels in a larger range from 1 to 16 times the pre-industrial atmospheric CO₂ concentration. As a result, only

the simulations at 1120 ppm will be further described and compared for each paleogeography in the remaining of the paper, but the conclusions stand for the other tested CO₂ values.

In order to go a step beyond this first order description of ocean dynamics, we have computed zonal and/or meridional water transport across several key sections of the oceanic basins (Figure 1, Figure 3). In most previous modeling studies, descriptions of the ocean dynamics have been done through a global overturning function. Yet a global overturning function may be dominated by the largest oceanic basin, i.e. the Pacific Ocean, and does not allow identifying the ocean dynamics occurring in the still relatively narrow Atlantic Ocean, in the Tethys, or Indian Ocean. Our aim here is to provide a better 3-dimensional picture of the water flows within and between the different oceanic basins.

In the 95Ma run, the model simulates an eastward flux of waters across the D section (Figure 3). This indicates that a substantial part of the deep waters sinking in the southern Pacific enter the southern Atlantic through the Drake Passage. The circulation simulated within the South Atlantic Ocean appears quite sluggish at depth, with a very limited northward flow throughout the SA section between 1200 and 2750 m. Conversely, across the EI section, the water flow is directed northward down to a depth of 3000m and resembles closely to the vertical water flux profile across the D section (Figure 3). Similarity of these two vertical profiles suggests that Pacific deep waters entering the Atlantic sector of the Austral Ocean mainly move eastward to the proto-Indian Ocean and are only weakly diverted to the South Atlantic. In the 70 Ma run, southern deep-water production is now occurring over the Atlantic and the Indian sector and has ended in the Pacific sector (Figure 2). Figure 3 shows a drastic intensification of the northern flow across the SA section for depth below 800 meters. These deep-waters flowing northward reach the North Atlantic as testified by the large flux across the Central Atlantic section (Figure 3). Surface to intermediate waters across the Central to the Southern Atlantic are also flowing more intensively from the North to the South.

In the 95 Ma run and in the North Atlantic, the vertical flux profiles computed for the C section, CA section, and Med section indicate that the surface and intermediate waters down to about 1000 m flow from the Tethys to the North Atlantic, and then southward across the Central Atlantic Gateway and westward into the equatorial Pacific across the Caribbean Seaway. Across the Caribbean Seaway, below 1000 m waters flow from the Pacific to the Atlantic as shown by the eastward water flux from 1000 to about 2500 m (Figure 3). The existence of an estuarine circulation pattern, with the surface layers flowing from the Tethys to the Pacific and the deeper water layers going in the other way around, has been noticed several times in previous modeling studies^{11,19,21}. In the 70Ma runs, the model simulates an increase of the circum-equatorial transport across the Caribbean Seaway and the Mediterranean gateway. Deep-waters are now flowing from the Atlantic to the Pacific at all depths across the Caribbean Seaway, which marks the end of the estuarine circulation in the Atlantic.

We now confront the evolution of the ocean circulation predicted by our model with available Nd-isotope values. In the 95Ma runs, the model simulates deep-water formation in the southern Pacific. The

region of deep-water production in the model is at present characterized by inputs of quite radiogenic Nd eroded from the nearby Antarctic continent (Figure 1, Figure S3 and Table S1), and there is little reason to suspect that it would have been markedly different during the Cretaceous. Neodymium is exported to the oceans through weathering and drainage of sub-aerially exposed rocks on the continents, and deep waters produced in this region are thus expected to have been imprinted with a radiogenic signature as well. Following the simulated circulation, this radiogenic signature would then have been exported into the Southern Atlantic and Indian Ocean. In the North Atlantic, deep waters below 1000m are conveyed from the equatorial eastern part of the Pacific through the Caribbean Seaway and result from the mixing of deep-waters formed both in the North and in the South Pacific. Deep water produced in the North Pacific region should have a radiogenic composition as well, as weathering of radiogenic young circum-Pacific volcanic arcs linked to the subduction of the Kula and Farallon plates was already active during the mid-Cretaceous²⁵. This is supported by the high ϵ_{Nd} values of neritic seawater inferred from Late Cretaceous fish remains recovered from the northwestern Pacific²⁶. Therefore, the ocean dynamics simulated by the model is expected to result in quite radiogenic ϵ_{Nd} values of deep waters both in the North and South Atlantic as well as in the Indian Ocean, that is in agreement with existing Nd isotope data (Figure 1, Table S2). In the 70Ma runs, convection in the southern Pacific Ocean disappears and is reduced in the North Pacific to the northwest area while the convection in the South Atlantic drastically intensifies. At present, the region of modeled deep-water formation in the South Atlantic receives unradiogenic continental supply (Figure 1; Figure S3; Table S1). Similar unradiogenic supply during the Late Cretaceous in these regions is supported by ϵ_{Nd} values of detrital material of around -10 ϵ -units at ODP site 690 for the Late Campanian-Maastrichtian interval¹⁴. The development of a large convection cell near an area of likely unradiogenic continental supply in the southern Atlantic is expected to result in a quite unradiogenic composition of the South Atlantic and Indian Ocean. This is supported by ϵ_{Nd} values of deep waters in the range of about -9.5 to -10.5 ϵ -units at ODP site 690 for the Late Campanian-Maastrichtian interval¹⁴ and of -8.4 to -11 ϵ -units on average for the Maastrichtian at several ODP sites of the Indian Ocean^{6,7,14} (Figure 1). Following the circulation simulated, this unradiogenic deep-water composition would then be exported to the North Atlantic through the deeper Central Atlantic Gateway. In addition, with the inversion of the deep-water flux through the Caribbean Seaway in the model, the radiogenic Pacific deep-waters would not enter the North Atlantic any more. The oceanic circulation simulated for the Maastrichtian should thus generate a much more unradiogenic Nd isotope composition of North and South Atlantic deep waters, as well as in the Indian Ocean down to 3000m of depth, that is in agreement with ϵ_{Nd} data (Figure 1).

Among previously suggested changes in oceanic circulation in the literature, our model supports an intensification of southern Atlantic and Indian ocean deep-water production during the Late Cretaceous which is consistent with the decrease in deep water ϵ_{Nd} values recorded at different ODP sites from the Atlantic and Indian oceans⁶⁻⁸. In the model, the shift from the Pacific to the Atlantic/Indian sector of the location of deep-water formation is clearly due to modifications of the land-sea mask, while atmospheric

CO₂ levels do not significantly impact our results. The most visible changes in the paleogeography we used¹³ are the deepening of the Central Atlantic gateway and the widening of the South Atlantic basin. In order to test the impact of the Drake Passage, for which uncertainties exist for the Maastrichtian, additional experiments have been performed with an open gateway. These simulations show that first-order trends identified between the 95Ma and 70Ma experiments still stand (Figure S4). We thus suggest that the widening of the South Atlantic basin and the deepening of the Central Atlantic gateway may have been the primary causes of the simulated changes in the ocean dynamics.

Importantly, our simulations highlight an evolution between a sluggish circulation in the South and Central Atlantic using the Cenomanian/Turonian land-sea mask toward a much more active circulation in these basins with the Maastrichtian land-sea mask. Along with the location of deep-water production areas at high latitudes, these features may have paved the way for a well-oxygenated deep ocean. Due to the paleogeographic changes, worldwide anoxic conditions in deep-waters may have been less prone to develop under the same triggering factor (e.g. increased nutrient input in the oceans^{1,10,11}). The absence of OAEs during abrupt warming events after the Late Cretaceous, such as the Paleocene-Eocene transition (Zachos et al., 2008) (~55 Ma), supports this hypothesis. Our results imply that thresholds for the ocean-climate system to shift toward a state of worldwide anoxia in deep waters are likely to be much higher at present than during the Cretaceous.

Methods

The model experiments were completed using the fast ocean atmosphere model (FOAM), developed by Rob Jacob²⁷. It combines a low spectral resolution R15 (48 x 40 grid) atmosphere model counting 18 altimetric levels with a highly efficient medium resolution (128 x 128 grid) ocean module composed by 24 bathymetric levels. FOAM successfully simulates many aspects of the present-day climate and compares well with other contemporary medium-resolution climate models. It was previously used to investigate numerous past climate changes, ranging from the Neoproterozoic glaciations to the Miocene Climatic Optimum²⁸⁻³⁰.

Two Late Cretaceous sets of simulations were developed for this study. They are based on the paleotopography/paleobathymetry built by Sewall et al.¹³ for the Cenomanian/Turonian boundary (95Ma runs) and for the Maastrichtian (70Ma runs; Figure 1). Based on a recent synthesis of the South American and Antarctica geodynamic data³¹, we have modified the Maastrichtian reconstruction in which the Drake Passage is now closed. Data and modelled atmospheric CO₂ level estimates for the Late Cretaceous are between 2 and 8 times the pre-industrial atmospheric CO₂ concentration (280 ppm)³². Accordingly, three atmospheric CO₂ concentrations were tested: 560, 1120 and 2240 ppm. The solar luminosity was specified as 99% of modern.

Initial conditions for the ocean model have been modified to account for larger radiative forcings imposed in our model compared to the modern. Each simulation was integrated for 2000 model years. All model results have been averaged over the last 50 model years.

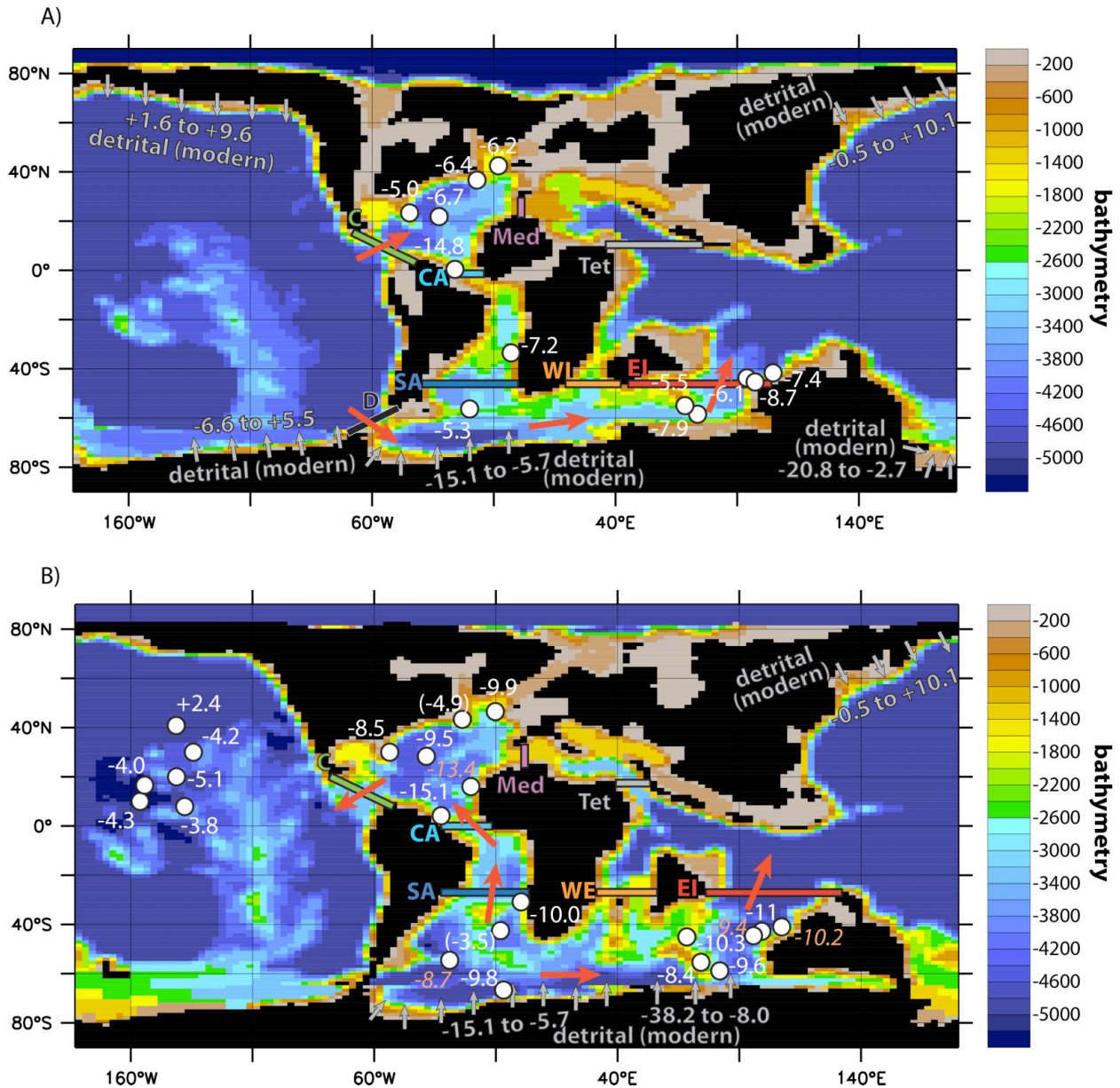


Figure 1 - Land-sea distribution and bathymetry specified in the FOAM simulations adapted from Sewall et al. (2007). A) Cenomanian/Turonian Boundary (95Ma); B) Early Maastrichtian (70Ma). Latitudinal or meridional sections across which water transports have been calculated and displayed on Figure 3 are also shown. CA stands for Central Atlantic, C for Caribbean Seaway, Med for Mediterranean, Tet for Tethys, WI for West India, EI for East India, D for Drake Passage and SA for South Atlantic. $\epsilon_{Nd}(t)$ values of intermediate and deep waters (in white) inferred from fish remains and oxide coatings and averaged for the Turonian (A) and Maastrichtian (B) periods are reported for different ODP sites. Details on sites and on calculation of average $\epsilon_{Nd}(t)$ values can be found in Table S2 along with the associated references, and on Figure S5). For ODP sites at Demerara Rise (central Atlantic), $\epsilon_{Nd}(t)$ values within OAE2 have not been included in the calculation. Values in parentheses indicate probable contamination of samples or deep waters by volcanogenic particles for the period considered⁸⁻¹⁴. Values in orange on the Maastrichtian map (B) are from the late Campanian. ϵ_{Nd} values of modern detrital fraction (top-core detrital fraction and continental lithogenic sources) in the regions of modeled deep-water production are reported in grey for discussion (details on the specified range of values are available on Table S1, Figure S3 and Figure S5 along with associated references). Red arrows highlight the main deep currents modeled in this study and discussed in the text.

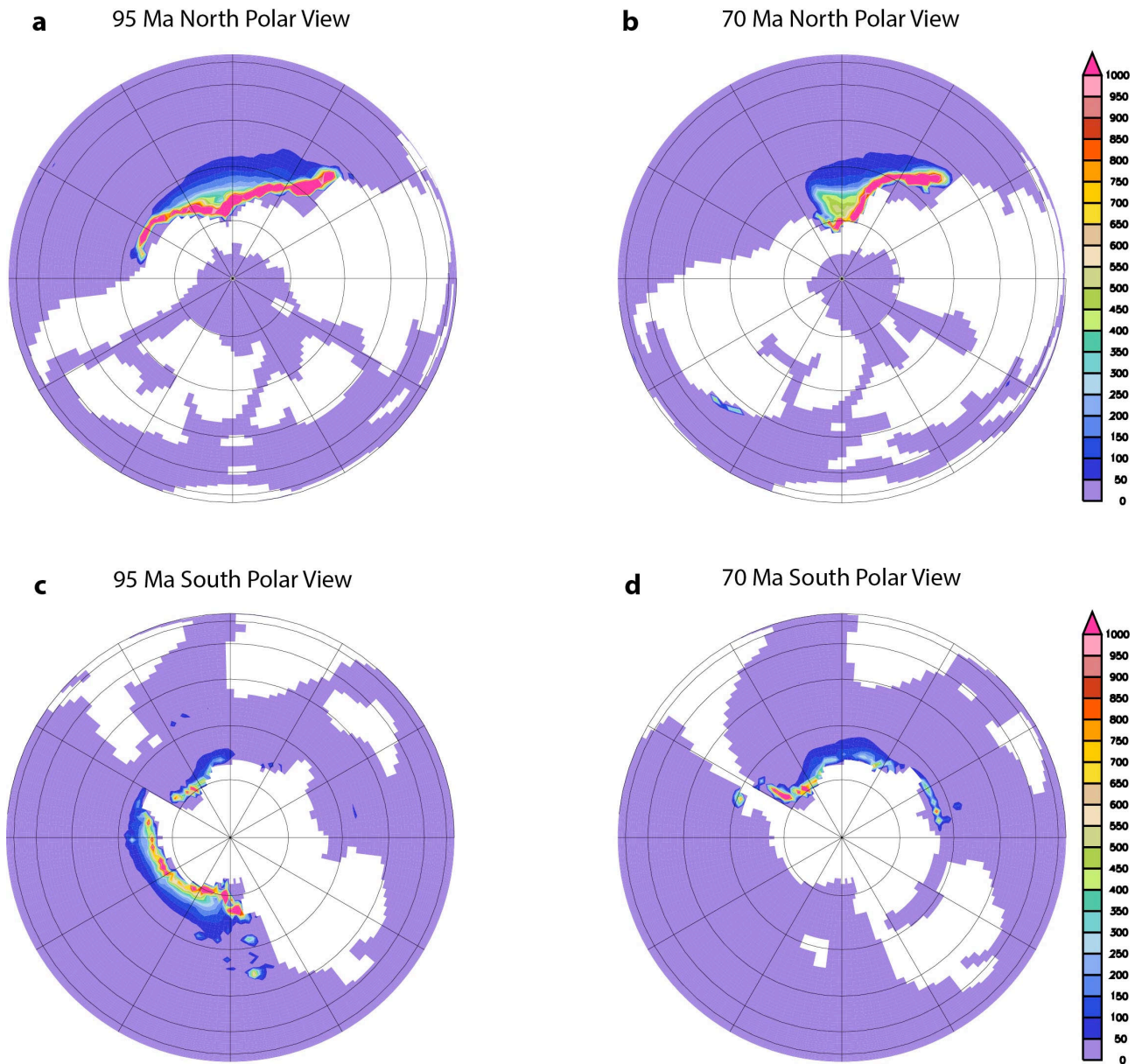


Figure 2 - Annual distribution of convective adjustments across the water column. (a) for 95 Ma 4x CO₂ from the North Pole. (b) for 70 Ma 4x CO₂ from the North Pole. (c) for 95 Ma 4x CO₂ from the South Pole. (d) for 70 Ma 4x CO₂ from the South Pole. The shading signifies the number of times the water column have undergone convective mixing summed over a year. Regions experiencing a large occurrence of convective adjustments are interpreted to represent site of intermediate and deep-water formation.

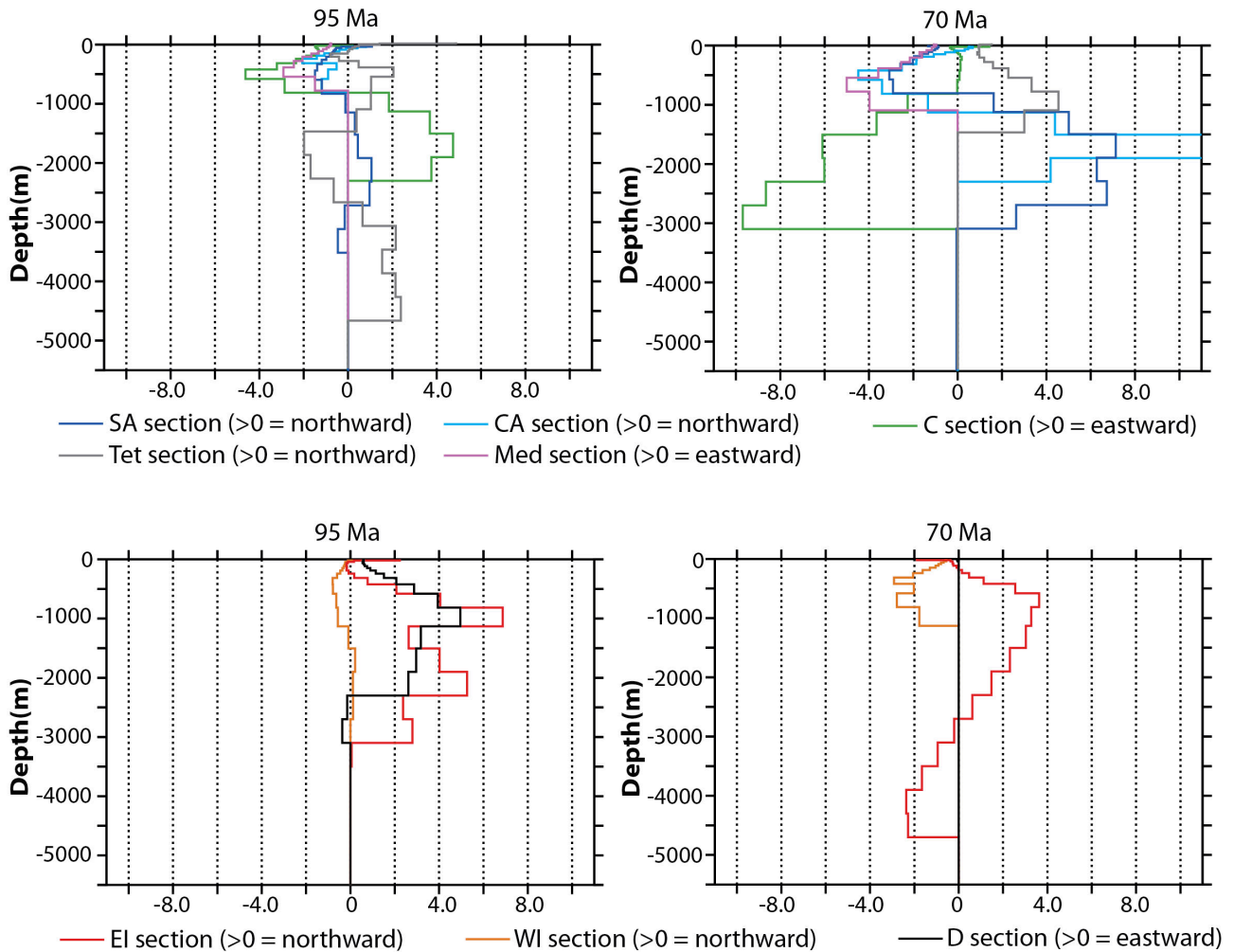


Figure 3 - Water transports computed for the segments defined on Figure 1 for the North Atlantic and the Tethys basins (a and b) and for the South Atlantic and Indian basins (c and d). For zonal water transports such as those calculated for the Mediterranean (Med), Drake (D) and Caribbean (C) segments, positive values indicate eastward transport; negative values indicate westward transport. For meridional water transports such as those calculated for the Tethyan (Tet), Central Atlantic (CA), South Atlantic (SA), East Indian (EI) and West Indian (WI) segments, positive values indicate northward transport; negative values indicate southward transport.

References

- 1 Jenkyns, H. C. Geochemistry of Oceanic Anoxic Events. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11, doi:10.1029/2009GC002788 (2010).
- 2 Föllmi, K. B. Early Cretaceous life, climate and anoxia. *Cretaceous Research* 35, 230-257 (2012).
- 3 Friedrich, O., Norris, R. D. & Erbacher, J. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans--A 55 m.y. record of Earth's temperature and carbon cycle. *Geology* 40, 107-110, doi:10.1130/g32701.1 (2011).
- 4 Puceat, E. et al. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18, - (2003).
- 5 Martin, E. E., MacLeod, K. G., Berrocoso, A. J. & Bourbon, E. Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 327, 111-120, doi:10.1016/J.Epsl.2012.01.037 (2012).

- 6 Murphy, D. P. & Thomas, D. J. Cretaceous deep-water formation in the Indian sector of the Southern Ocean. *Paleoceanography* 27, PA1211, doi:10.1029/2011pa002198 (2012).
- 7 Robinson, S. A., Murphy, D. P., Vance, D. & Thomas, D. J. Formation of "Southern Component Water" in the Late Cretaceous: Evidence from Nd-isotopes. *Geology* 38, 871-874, doi:Doi 10.1130/G31165.1 (2010).
- 8 Robinson, S. A. & Vance, D. Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous. *Paleoceanography* 27, doi:Artn Pa1102 Doi 10.1029/2011pa002240 (2012).
- 9 Keeling, R. E., Körtzinger, A. & Gruber, N. Ocean deoxygenation in a warming world. *Annual Review of Marine Science* 2, 199-229 (2010).
- 10 Meyer, K. M. & Kump, L. R. Oceanic Euxinia in Earth History: Causes and Consequences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 36, 251-288, doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124256 (2008).
- 11 Monteiro, F. M., Pancost, R. D., Ridgwell, A. & Donnadieu, Y. Nutrients as the dominant control on the spread of anoxia and euxinia across the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE2): Model-data comparison. *Paleoceanography* 27, doi:Artn Pa4209 Doi 10.1029/2012pa002351 (2012).
- 12 Poulsen, C. J., Gendaszek, A. S. & Jacob, R. L. Did the rifting of the Atlantic Ocean cause the Cretaceous thermal maximum ? *Geology* 31, 115-118 (2003).
- 13 Sewall, J. O. et al. Climate model boundary conditions for four Cretaceous time slices. *Climate of the Past* 3, 647-657 (2007).
- 14 Voigt, S. et al. Tectonically restricted deep-ocean circulation at the end of the Cretaceous greenhouse. *Earth and Planetary Science Letters* 369-370, 169-177 (2013).
- 15 MacLeod, K. G., Londono, C. I., Martin, E. E., Berrocoso, A. J. & Basak, C. Changes in North Atlantic circulation at the end of the Cretaceous greenhouse interval. *Nature Geoscience* 4, 779-782, doi:Doi 10.1038/Ngeo1284 (2011).
- 16 MacLeod, K. G., Martin, E. E. & Blair, S. W. Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic. *Geology* 36, 811-814, doi:Doi 10.1130/G24999a.1 (2008).
- 17 Friedrich, O., Erbacher, J., Moriya, K., Wilson, P. A. & Kuhnert, H. Warm saline intermediate waters in the Cretaceous tropical Atlantic Ocean. *Nature Geoscience* 1, 453-457, doi:Doi 10.1038/Ngeo217 (2008).
- 18 Hague, A. M. et al. Convection of North Pacific deep water during the early Cenozoic. *Geology* 40, 527-530, doi:10.1130/g32886.1 (2012).
- 19 Poulsen, C. J., Seidov, D., Barron, E. J. & Peterson, W. H. The impact of paleoceanographic evolution on the surface oceanic circulation and the marine environment within the mid-Cretaceous Tethys. *Paleoceanography* 13, 546-559 (1998).
- 20 Otto-Bliesner, B. L., Brady, E. C. & Shields, C. Late Cretaceous ocean: coupled simulations with the national center for atmospheric research climate system model. *Journal of Geophysical Research* 107, Art. No. 4019 (2002).
- 21 Trabuco Alexandre, J. et al. The mid-Cretaceous North Atlantic nutrient trap: Black shales and OAEs. *Paleoceanography* 25, doi:doi:10.1029/2010PA001925 (2010).
- 22 Poulsen, C. J., Barron, E. J., Arthur, M. A. & Peterson, W. H. Response of the mid-Cretaceous global oceanic circulation to tectonic and CO2 forcings. *Paleoceanography* 16, 576-592 (2001).
- 23 Puceat, E., Donnadieu, Y., Ramstein, G., Fluteau, F. & Guillocheau, F. Numerical evidence for thermohaline circulation reversals during the Maastrichtian. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6, doi:Artn Q11012 Doi 10.1029/2005gc000998 (2005).
- 24 Flögel, S. et al. Simulating the biogeochemical effects of volcanic CO2 degassing on the oxygen-state of the deep ocean during the Cenomanian/Turonian Anoxic Event (OAE2). *Earth and Planetary Science Letters* 305, 371-384 (2011).
- 25 Larson, R. L. & Pitman, W. C. World-wide Correlation of Mesozoic Magnetic Anomalies, and Its Implications. *Geological Society of America Bulletin* 83, 3645-3662 (1972).

- 26 Moiroud, M. et al. Evolution of neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin: new constraints on possible end-members for the composition of deep-water masses in the Late Cretaceous ocean. *Chemical Geology* 356, 160-170 (2003).
- 27 Jacob, R. L. Low frequency variability in a simulated atmosphere ocean system, Wisconsin, (1997).
- 28 Poulsen, C. J. & Jacob, R. L. Factors that inhibit snowball Earth simulation. *Paleoceanography* 19, n/a-n/a, doi:10.1029/2004pa001056 (2004).
- 29 Lefebvre, V., Donnadieu, Y., Sepulchre, P., Swingedouw, D. & Zhang, Z. S. Deciphering the role of southern gateways and carbon dioxide on the onset of the Antarctic Circumpolar Current. *Paleoceanography* 27, doi:Artn Pa4201 Doi 10.1029/2012pa002345 (2012).
- 30 Hamon, N. et al. Growth of subtropical forests in Miocene Europe: The roles of carbon dioxide and Antarctic ice volume. *Geology* 40, 567-570, doi:Doi 10.1130/G32990.1 (2012).
- 31 Vérard, C., Flores, K. & Stampfli, G. Geodynamic reconstructions of the South America–Antarctica plate system. *Journal of Geodynamics* 53, 43-60 (2012).
- 32 Royer, D. L., Pagani, M. & Beerling, D. J. Geobiological constraints on Earth system sensitivity to CO₂ during the Cretaceous and Cenozoic. *Geobiology* 10, 298-310, doi:Doi 10.1111/J.1472-4669.2012.00320.X (2012).

Supplementary material

Late Cretaceous changes in continental configuration: toward a better-ventilated ocean?

Y. Donnadieu, E. Pucéat, M. Moiroud, F. Guillocheau and J.-F. Deconinck

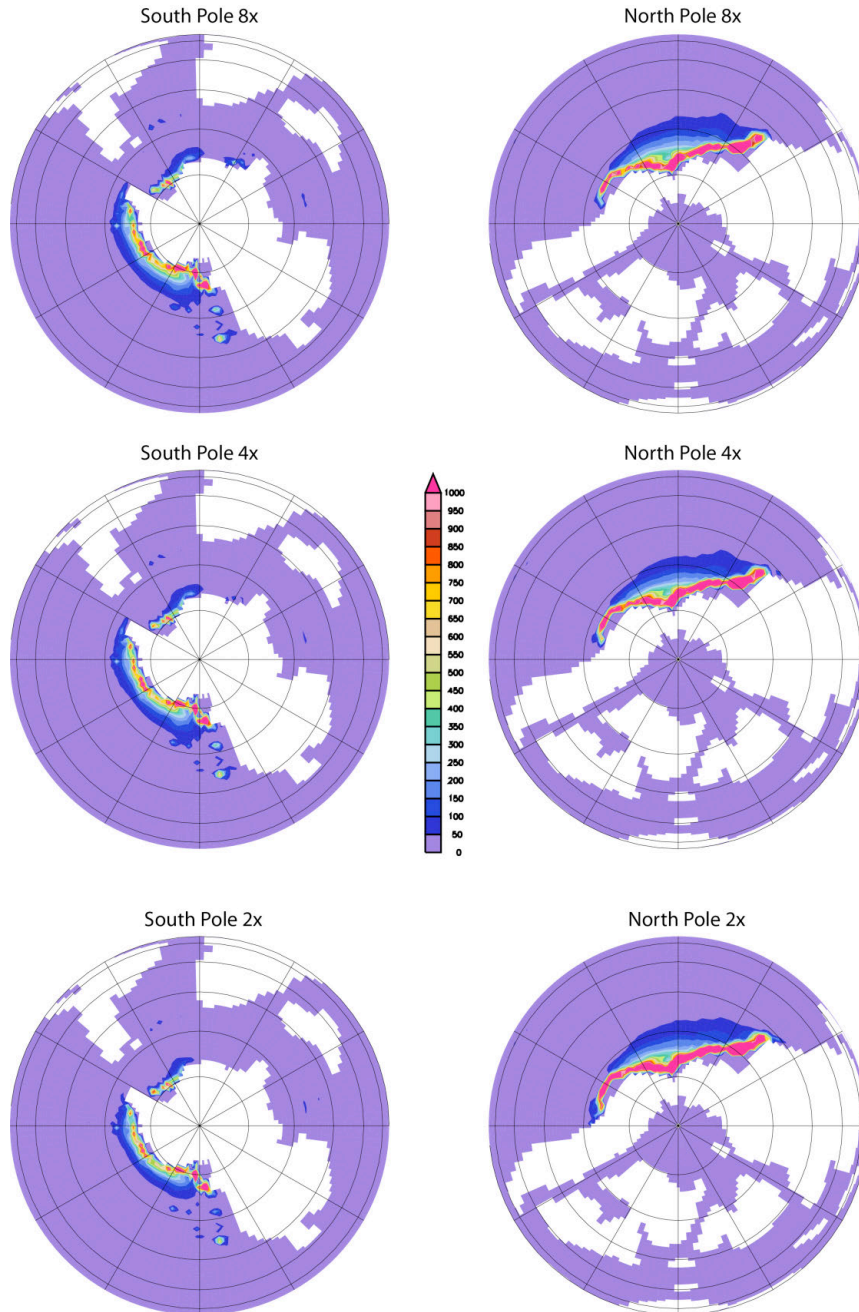


Figure S1. Annual distribution of convective adjustments across the water column for the 95 Ma runs at various CO₂ levels (8x, 4x, and 2x the pre-industrial CO₂ atmospheric level of 280 ppm). The shading signifies the number of times the water column have undergone convective mixing summed over a year. Regions experiencing a large occurrence of convective adjustments are interpreted to represent site of intermediate and deep-water formation.

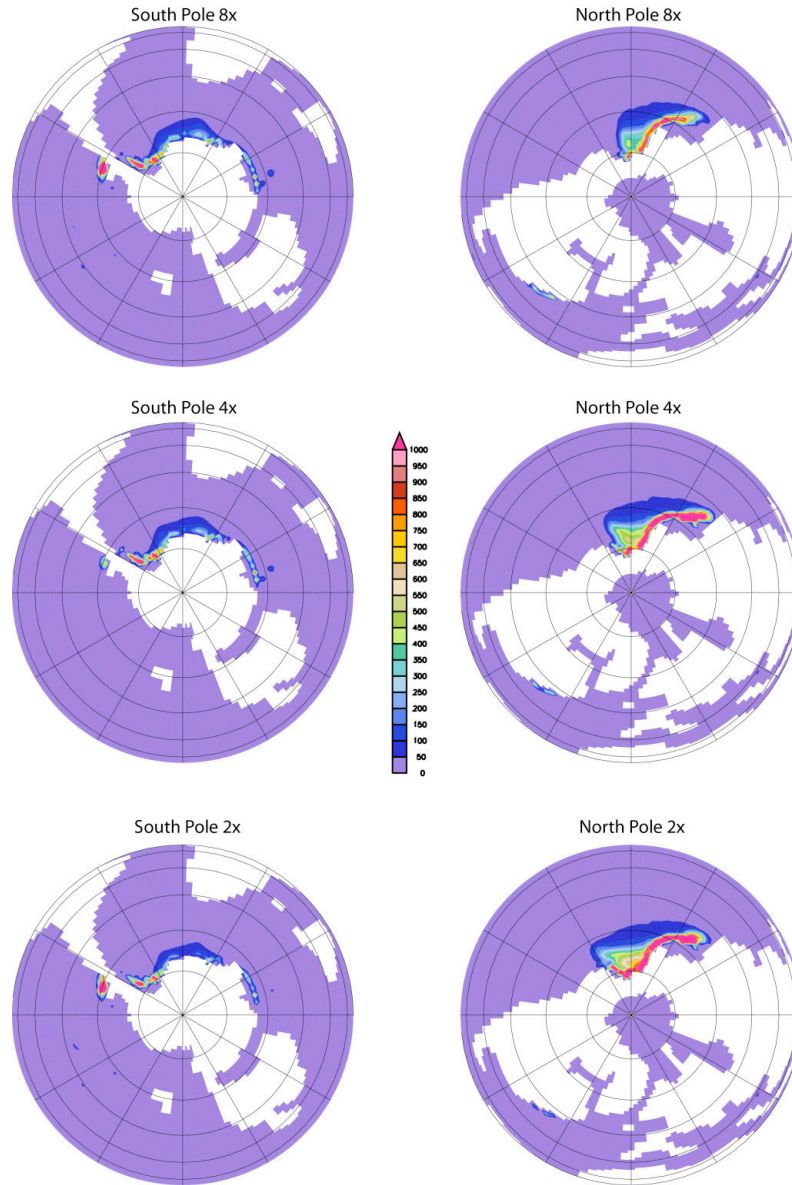


Figure S2. Annual distribution of convective adjustments across the water column for the 70 Ma runs at various CO₂ levels (8x, 4x, and 2x the pre-industrial CO₂ atmospheric level of 280 ppm). The shading signifies the number of times the water column have undergone convective mixing summed over a year. Regions experiencing a large occurrence of convective adjustments are interpreted to represent site of intermediate and deep-water formation.

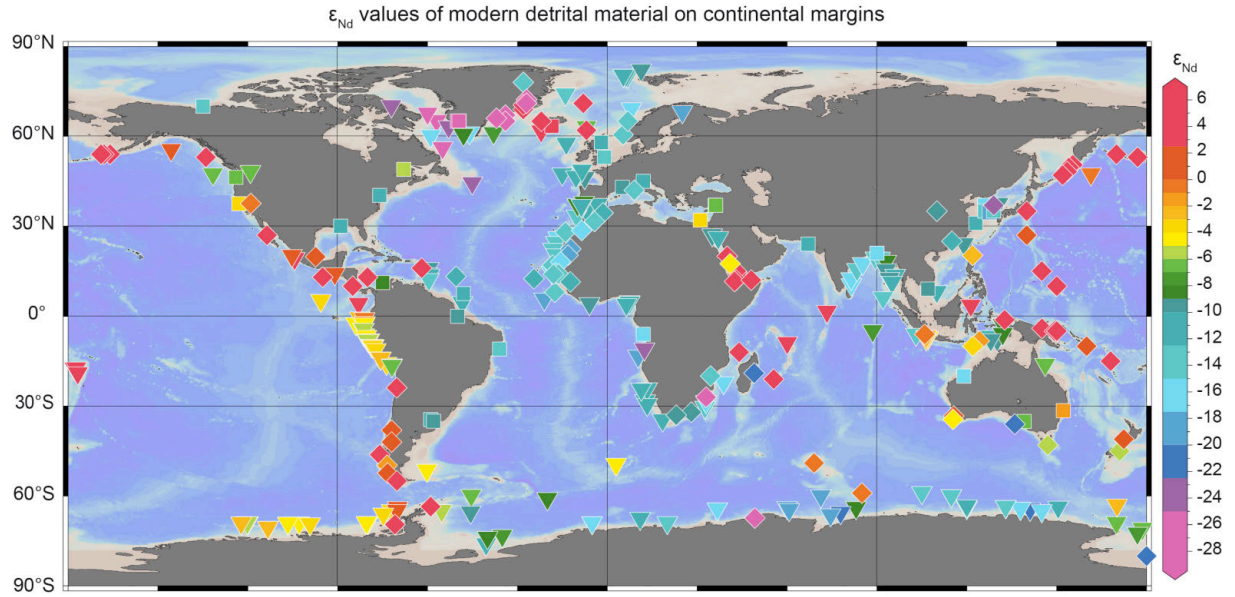


Figure S3. Neodymium isotope values of modern sediments on continental margins. Diamonds represents lithogenic inputs, squares represent river loads, and inverse triangles represent top core sediments. Corresponding database (from Jeandel et al., 2007 with additional references) and references are in Table S1.

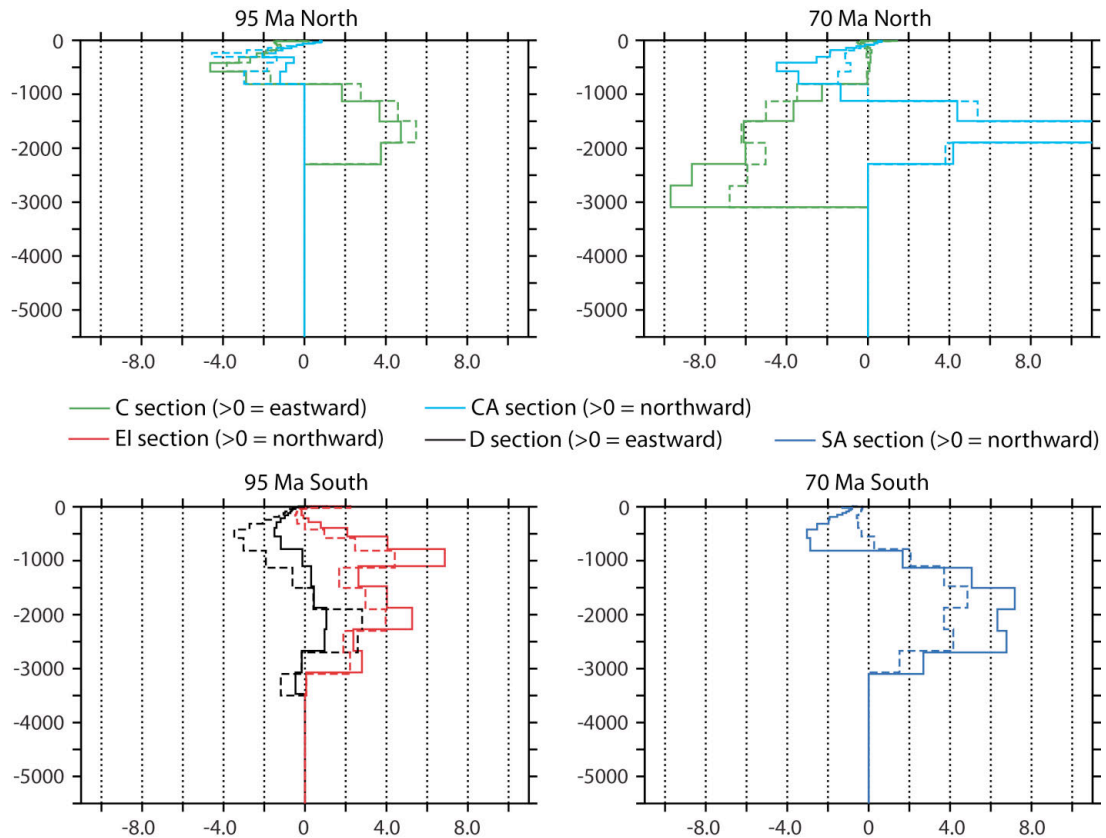


Figure S4. Water transports computed for the Central Atlantic, the South Atlantic, the Caribbean and the East India segments defined on Figure 1. The dashed lines represent the results for a closed Drake Passage for 95 Ma runs and for an open Drake Passage for 70 Ma runs. For the zonal water transport such the one calculated for the Caribbean (C section) and Drake (D section) segments, positive values indicate eastward transport; negative values indicate westward transport. For the meridional water transports such as those calculated for Central Atlantic (CA section), South Atlantic (SA section) and the East Indian (EI section) segments, positive values indicate northward transport; negative values indicate southward transport.

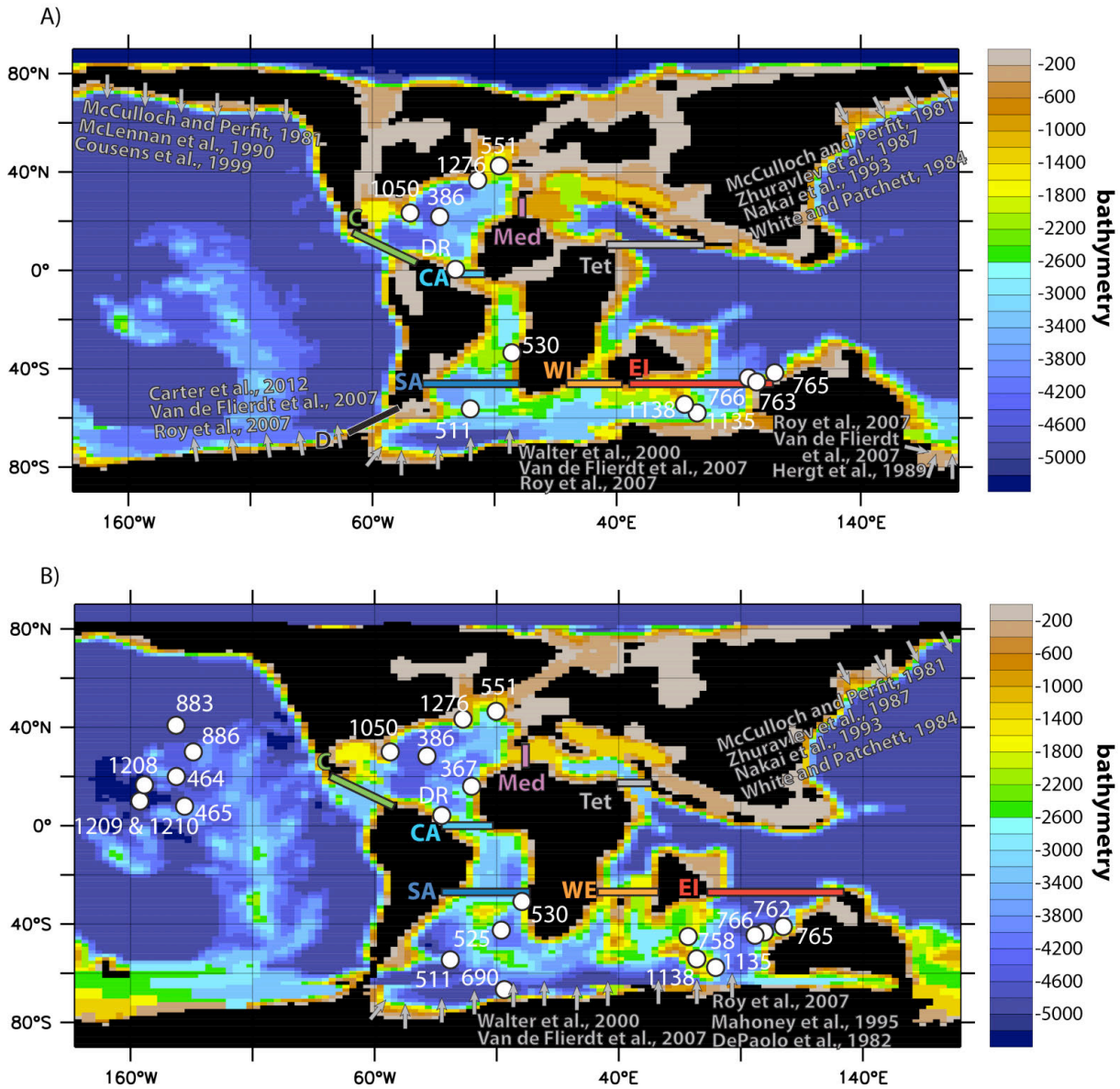
ODP sites for averaged ϵ_{Nd} values reported on Figure 1


Figure S5. Location of ODP sites (in white) for averaged neodymium isotope values of seawater reported on Figure 1 and on Table S2. A) Paleomap for the Cenomanian/Turonian boundary (after Sewall et al., 2007). B) Paleomap for the early Maastrichtian (modified after Sewall et al., 2007). References for the range of modern detrital ϵ_{Nd} values reported on Figure 1 are also highlighted here in grey.

References

- Carter, P. et al. The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 79, 41–59 (2012).
- DePaolo, D. J., Manton, W. I., Grew, E. S. & Halpern, M. Sm–Nd, Rb–Sr and U–Th–Pb systematics of granulite facies rocks from Fyfe Hills, Enderby Land, Antarctica. *Nature* 298, 614–618 (1982).
- Cousens, B. L., Dostal, J. & Hamilton, T. S. A near-ridge origin for seamounts at the southern terminus of the Pratt–Welker Seamount Chain, northeast Pacific Ocean. *Can. Journal of Earth Science* 36, 1021–1031 (1999).

- Hergt, J. M., Chappell, B. W., Faure, G. & Mensing, T. M. The geochemistry of Jurassic dolerites from Portal Peak, Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 102, 298-305 (1989).
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchiné, P., Dutay, J.-C. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology* 239, 156-164 (2007).
- Mahoney, J. J. et al. Geochemical characteristics of lavas from Broken Ridge, the Naturaliste Plateau and southernmost Kerguelen Plateau: Cretaceous plateau volcanism in the southeast Indian Ocean. *Chemical Geology* 120, 315-345 (1995).
- McCulloch, M. T. & Perfit, M. R. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and trace element constraints on the petrogenesis of Aleutian island arc magmas. *Earth and Planetary Science Letters* 56, 167-179 (1981).
- McLennan, S. M., Taylor, S. R., McCulloch, M. T. & Maynard, J. B. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2015-2050 (1990).
- Nakai, S., Halliday, A. N. & Rea, D. K. Provenance of dust in the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 119, 143-157 (1993).
- Van de Flierdt, T. et al. Global neodymium–hafnium isotope systematics – revisited. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 432–441 (2007).
- Sewall, J. O. et al. Climate model boundary conditions for four Cretaceous time slices. *Climate of the Past* 3, 647-657 (2007).
- Roy, M., van de Flierdt, T., Hemming, S.R. & Goldstein S.L. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of hornblende grains and bulk Sm/Nd isotopes of circum-Antarctic glacio-marine sediments: Implications for sediment provenance in the southern ocean. *Chemical Geology* 244, 507–519 (2007).
- Walter, H. J. et al. Provenance and transport of terrigenous sediment in the south Atlantic Ocean and their relations to glacial and interglacial cycles: Nd and Sr isotopic evidence. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 64, 3813-3827 (2000).
- White, W. M. & Patchett, P. J. Hf-Nd-Sr isotopes and incompatible element abundances in island arcs: implications for magma origins and crust-mantle evolution. *Earth Planetary Science Letters* 67, 167-185 (1984).
- Zhuravlev, D. M., Tsvetkov, A. A., Zhuravlev, A. Z., Gladkov, N. G., Chernyshev, I. V. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in recent magmatic rocks of the Kurile island arc. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 66, 227-243 (1987).

Table S1. Compilation of $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ of intermediate to deep waters at ODP sites.

Reference	Sample ID	DSDP-ODP site / Modern location	Material	Authors' age estimates (Ma)	Time scale used	Approximative palaeo-depth (m)	Published $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	Averaged $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	Averaged $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	Averaged $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$
								Turonian	Maastrichtian -4.0	late Campanian
Average plotted		site 1209								
Thomas, 2004	263,71	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish teeth	68.66	Gradstein et al. (1995)	2000-3000	-4.8			
Thomas, 2004	265,83	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish teeth	68.96	Gradstein et al. (1995)	2000-3000	-4.7			
Thomas, 2004	268,59	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish teeth	69.35	Gradstein et al. (1995)	2000-3000	-3.1			
Thomas, 2004	269,20	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish teeth	69.44	Gradstein et al. (1995)	2000-3000	-4.3			
Thomas, 2004	270,09	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish teeth	69.57	Gradstein et al. (1995)	2000-3000	-3.4			
Frank et al., 2005	198 1209C 22 4 20 22	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	70.09	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.4			
Frank et al., 2005	198 1209C 22 3 110-112	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	70.04	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.8			
Frank et al., 2005	198 1209C 22 2 38 40	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	69.84	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.4			
Frank et al., 2005	198 1209C 22 2 20 22	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	69.82	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.1			
Frank et al., 2005	198 1209C 22 1 108 110	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	69.76	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.6			
Frank et al., 2005	198 1209C 21 7 20 22	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	69.58	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.5			
Frank et al., 2005	198 1209C 21 6 20 22	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	69.5	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.7			
Frank et al., 2005	198 1209C 21 5 23 25	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	69.37	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.8			
Frank et al., 2005	198 1209C 21 4 20 22	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	69.23	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.8			
Frank et al., 2005	198 1209C 21 3 40 42	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	69.11	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.8			
Frank et al., 2005	198 1209C 21 2 40 42	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	68.97	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-5.3			
Frank et al., 2005	198 1209C 21 1 60 62	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	68.86	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-5.3			
Frank et al., 2005	198 1209C 20 4 80 82	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	68.42	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.3			
Frank et al., 2005	198 1209C 20 3 80 82	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	68.28	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4			
Frank et al., 2005	198 1209C 20 2 80 82	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	68.15	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.3			
Frank et al., 2005	198 1209C 20 2 20 22	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	68.09	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-3.4			
Frank et al., 2005	198 1209C 20 1 80 82	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	68.01	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.3			
Frank et al., 2005	198 1209C 20 1 19-21	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	67.95	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-3.1			
Frank et al., 2005	198 1209C 19 3 80 82	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	67.7	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.7			
Frank et al., 2005	198 1209C 19 2 80 82	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	67.56	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-2.5			
Frank et al., 2005	198 1209C 19 2 21 22	Leg 198 site 1209 (Shatsky rise)	Fish debris	67.51	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.8			
Average plotted		site 1210							-4.3	
Frank et al., 2005	198 1210B 32 3 110-112	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	71.23	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-3			
Frank et al., 2005	198 1210B 31 4 88-90	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	70.52	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.3			
Frank et al., 2005	198 1210B 31 3 110-112	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	70.41	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.3			
Frank et al., 2005	198 1210B 30 7 20-22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	70.1	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-3.9			
Frank et al., 2005	198 1210B 30 6 20-22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	69.98	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.1			
Frank et al., 2005	198 1210B 30 5 24-26	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	69.85	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.7			
Frank et al., 2005	198 1210B 30 4 20-22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	69.72	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-5.4			
Frank et al., 2005	198 1210B 30 3 24-26	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	69.6	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-3.4			
Frank et al., 2005	198 1210B 30 2 20-22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	69.47	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.3			
Frank et al., 2005	198 1210B 30 1 22-24	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	69.34	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.6			
Frank et al., 2005	198 1210B 28 7 41095	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	68.88	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.6			
Frank et al., 2005	198 1210B 28 6 41127	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	68.81	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.8			
Frank et al., 2005	198 1210B 28 4 20-22 22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	68.57	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.6			
Frank et al., 2005	198 1210B 28 3 23-25	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	68.44	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.1			
Frank et al., 2005	198 1210B 28 1 20-22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	68.19	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.7			
Frank et al., 2005	198 1210B 27 6 20-22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	68.02	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.5			
Frank et al., 2005	198 1210B 27 5 20-22 22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	67.89	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.3			
Frank et al., 2005	198 1210B 27 3 20-22 22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	67.64	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.2			
Frank et al., 2005	198 1210B 27 2 20-22 22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	67.51	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.3			
Frank et al., 2005	198 1210B 27 1 21-23 23	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	67.39	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-3.8			
Frank et al., 2005	198 1210B 26 7 20-22 22	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	67.34	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4			
Frank et al., 2005	198 1210B 26 6 15-17 17	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	67.21	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.4			
Frank et al., 2005	198 1210B 26 3 80-82 82	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	66.89	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.6			
Frank et al., 2005	198 1210B 26 2 80-82 82	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	66.76	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.9			
Frank et al., 2005	198 1210B 26 1 21-23 23	Leg 198 site 1210 (Shatsky rise)	Fish debris	66.58	Gradstein et al. (1994)	2000-3000	-4.6			
Average plotted		site 464							-5.1	
Hague et al., 2012	9-1,4-6	Leg 62 site 464 (Northern Hess Rise)	Fish debris	65.67	Gradstein et al. (2004)	4000	-4.6			
Hague et al., 2012	9-1,95-97	Leg 62 site 464 (Northern Hess Rise)	Fish debris	66.11	Gradstein et al. (2004)	4000	-4.7			
Hague et al., 2012	9-4,92-94	Leg 62 site 464 (Northern Hess Rise)	Fish debris	66.61	Gradstein et al. (2004)	4000	-4.7			

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

Hague et al., 2012	9-6,46-48	Leg 62 site 464 (Northern Hess Rise)	Fish debris	67.55	Gradstein et al. (2004)	4000	-5.2	
Hague et al., 2012	9-6,85-87 C	Leg 62 site 464 (Northern Hess Rise)	Fish debris	67.74	Gradstein et al. (2004)	4000	-5.5	
Hague et al., 2012	9-6,85-87	Leg 62 site 464 (Northern Hess Rise)	Fish debris	67.74	Gradstein et al. (2004)	4000	-5.6	
Hague et al., 2012	9-6,85-87 (rep)	Leg 62 site 464 (Northern Hess Rise)	Fish debris	67.74	Gradstein et al. (2004)	4000	-5.1	
Average plotted								-3.8
Hague et al., 2012	3-3,35-37	Leg 62 site 465 (Southern Hess Rise)	Fish debris	65	van Hinte (1976); Hardenbol and Berggren (1978)	900	-3.5	
Hague et al., 2012	3-3,68-70	Leg 62 site 465 (Southern Hess Rise)	Fish debris	65.1	van Hinte (1976); Hardenbol and Berggren (1978)	900	-3.3	
Hague et al., 2012	3-4,84-86	Leg 62 site 465 (Southern Hess Rise)	Fish debris	65.6	van Hinte (1976); Hardenbol and Berggren (1978)	900	-3.8	
Hague et al., 2012	3-5,33-35	Leg 62 site 465 (Southern Hess Rise)	Fish debris	65.89	van Hinte (1976); Hardenbol and Berggren (1978)	900	-3.9	
Hague et al., 2012	3-5,66-68	Leg 62 site 465 (Southern Hess Rise)	Fish debris	65.99	van Hinte (1976); Hardenbol and Berggren (1978)	900	-3.8	
Hague et al., 2012	10-2,75-77	Leg 62 site 465 (Southern Hess Rise)	Fish debris	65.1	van Hinte (1976); Hardenbol and Berggren (1978)	900	-4.3	
Hague et al., 2012	10-5,83-85	Leg 62 site 465 (Southern Hess Rise)	Fish debris	65.99	van Hinte (1976); Hardenbol and Berggren (1978)	900	-4.3	
Hague et al., 2012	87-2,75-77	Leg 145 site 883 (Detroit Seamount)	Fish debris	66.49	Gradstein et al. (2004)	2000	2.4	2.4
Hague et al., 2012	38-2,41-43 C	Leg 198 site 1208 (Shatsky Rise)	Fish debris	67.52	Gradstein et al. (2004)	3300	-4	-4
Average plotted								-11
Le Houédec et al., 2012	R042	Leg 122 site 762 (W Central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	65.1	Berggren et al. (1995)	1000-2000	-10.7	
Le Houédec et al., 2012	R042*	Leg 122 site 762 (W Central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	65.1	Berggren et al. (1995)	1000-2000	-10.5	
Voigt et al., 2013	762C, 43-1, 53-55 cm	Leg 122 site 762 (W central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	65.61	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-11.4	
Voigt et al., 2013	762C, 44-3, 112-114 cm	Leg 122 site 762 (W central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	66.35	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-10.6	
Voigt et al., 2013	762C, 45-4, 82-84 cm	Leg 122 site 762 (W central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	67.03	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-10.9	
Voigt et al., 2013	762C, 46-4, 10-12 cm	Leg 122 site 762 (W central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	67.65	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-10.3	
Voigt et al., 2013	762C, 47-4, 54-56 cm	Leg 122 site 762 (W central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	68.83	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-10.6	
Voigt et al., 2013	762C, 47-5, 65-67 cm	Leg 122 site 762 (W central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	69.06	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-11.7	
Voigt et al., 2013	762C, 48-2, 65-67 cm	Leg 122 site 762 (W central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	69.79	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-11.4	
Voigt et al., 2013	762C, 48-5, 74-76 cm	Leg 122 site 762 (W central Exmouth Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	70.56	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-11.6	
Average plotted								-7.9 -9.6
Le Houédec et al., 2012	Q034B	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	65.76	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-10.1	
Le Houédec et al., 2012	Q034B*	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	65.76	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-10	
Le Houédec et al., 2012	Q035A	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	66.06	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-9.8	
Le Houédec et al., 2012	Q036A	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	66.88	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-9.5	
Le Houédec et al., 2012	Q036A*	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	66.88	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-9.5	
Le Houédec et al., 2012	Q036A*	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	66.88	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-9.4	
Le Houédec et al., 2012	Q039A	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	70.28	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-9.5	
Le Houédec et al., 2012	Q039A*	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	70.28	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-9.4	
Le Houédec et al., 2012	Q049A	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	89.39	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-7.9	
Le Houédec et al., 2012	Q049A**	Leg 183 site 1135 (Southern Kerguelen Plateau)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	89.39	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-8	
Average plotted								-10.3
Le Houédec et al., 2012	Z168	Leg 121 site 758 (Ninetyeast Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	66.65	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-10.9	
Le Houédec et al., 2012	Z170	Leg 121 site 758 (Ninetyeast Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	69.66	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-10	
Le Houédec et al., 2012	Z170**	Leg 121 site 758 (Ninetyeast Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	69.66	Berggren et al. (1995)	1300-2000	-10	
Average plotted								-5.1 -8.5
Martin et al., 2012	1050C 13-2, 21.5-27.5 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	66.55	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-8.1	
Martin et al., 2012	1050C 15-2, 8-14 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	67.7	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-8.5	
Martin et al., 2012	1050C 17-3, 9-15 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	70.1	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-8.7	
Martin et al., 2012	1050C 18-2, 59-65 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	71.1	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-8.9	
Martin et al., 2012	1050C 18-2, 130-132 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Fish debris	71.2	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-8.4	
Martin et al., 2012	1050C 21-1, 20-21 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Fish debris	93.08	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-5.1	

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

Martin et al., 2012	1050C 21-1, 42-43 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Fish debris	93.15	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-4.9		
Martin et al., 2012	1050C 21-1, 42-43 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Fish debris	93.15	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-5.2		
Martin et al., 2012	1050C 21-1, 47-48 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Fish debris	93.16	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-5.1		
Martin et al., 2012	1050C 21-1, 47-48 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Fish debris	93.16	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-5.6		
Martin et al., 2012	1050C 21-1, 56.5-57.5 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Fish debris	93.19	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-4.4		
Martin et al., 2012	1050C 21-1, 68-69 cm	Leg 171 site 1050 (Blake Nose)	Fish debris	93.8	Gradstein et al. (2004)	1000-2000	-5		
MacLeod et al., 2008	886C, 8H-1, 110-115 cm	Leg 145 site 886 (E Chinook Trough)	Fish debris	70.1	Ravizza (2007)	> 4400	-4.2		-4.2
Average plotted		site 367							-13.4
Martin et al., 2012	367 15-2, 17-20 cm	Leg 41 site 367 (Cape Verde)	Fish debris	75.6	Gradstein et al. (2004)	>2000	-13.6		
Martin et al., 2012	367 15-3, 8 4-88 cm	Leg 41 site 367 (Cape Verde)	Fish debris	75.8	Gradstein et al. (2004)	>2000	-13.1		
Martin et al., 2012	367 15-4, 117-119 cm	Leg 41 site 367 (Cape Verde)	Fish debris	76	Gradstein et al. (2004)	>2000	-14.1		
Martin et al., 2012	367 15-5, 87-89 cm	Leg 41 site 367 (Cape Verde)	Fish debris	76.1	Gradstein et al. (2004)	>2000	-12.8		
Average plotted		site 386						-6.7	-9.5
Martin et al., 2012	386 35-2, 9-11 cm	Leg 43 site 386 (Bermuda Rise)	Fish debris	68	Gradstein et al. (2004)	>2000	-10.5		
Martin et al., 2012	386 35-2, 91-94 cm	Leg 43 site 386 (Bermuda Rise)	Fish debris	69.5	Gradstein et al. (2004)	>2000	-10		
Robinson and Vance, 2012	36R-3, 53-57	Leg 43 site 386 (Bermuda Rise)	Fish debris	68.51	Gradstein et al. (1995)	>2000	-8.6		
Robinson and Vance, 2012	36R-3, 53-57	Leg 43 site 386 (Bermuda Rise)	Fish debris	68.51	Gradstein et al. (1995)	>2000	-8.9		
Robinson and Vance, 2012	41R-2, 62-64	Leg 43 site 386 (Bermuda Rise)	Fish debris	92.21	Gradstein et al. (1995)	>2000	-6.5		
Robinson and Vance, 2012	41R-4, 71-73	Leg 43 site 386 (Bermuda Rise)	Fish debris	93.21	Gradstein et al. (1995)	>2000	-6.8		
Robinson and Vance, 2012	41R-4, 73-74.5	Leg 43 site 386 (Bermuda Rise)	Fish debris	93.22	Gradstein et al. (1995)	>2000	-6.9		
Average plotted		site 551						-6.2	-9.9
Martin et al., 2012	551 3-1, 70-72.5 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	70.75	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-10		
Martin et al., 2012	551 3-2, 106 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	71	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-9.9		
Martin et al., 2012	551 3-3, 70-72 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	71.1	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-9.7		
Martin et al., 2012	551 3-3, 140-142 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	71.25	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-10		
Martin et al., 2012	551 5-1, 10-18 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	92.84	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-5.9		
Martin et al., 2012	551 5-1, 30-33 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	92.9	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-5.4		
Martin et al., 2012	551 5-1, 105-114 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	93.19	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-7.1		
Martin et al., 2012	551 5-1, 117-126 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	93.24	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-6		
Martin et al., 2012	551 5-1, 140-145 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	93.31	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-6.5		
Martin et al., 2012	551 5-2, 7-17 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	93.38	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-6.7		
Martin et al., 2012	551 5-2, 33-40 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	93.47	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-6.8		
Martin et al., 2012	551 5-2, 40-48 cm	Leg 80 site 551 (Goban Spur)	Fish debris	93.5	Gradstein et al. (2004)	500-2000	-5		
Average plotted		site 690							-9.8
Voigt et al., 2013	690C, 17-1, 52-53 cm	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	68.05	Gradstein et al. (2004)	1800	-9.8		
Voigt et al., 2013	690C, 17-2, 2-3 cm	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	68.12	Gradstein et al. (2004)	1800	-9.9		
Voigt et al., 2013	690C, 17-3, 106-107 cm	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	68.29	Gradstein et al. (2004)	1800	-9.7		
Voigt et al., 2013	690C, 18-1, 131-139 cm	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	68.75	Gradstein et al. (2004)	1800	-9.7		
Voigt et al., 2013	690C, 18-2, 127-128 cm	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	68.99	Gradstein et al. (2004)	1800	-9.7		
Voigt et al., 2013	690C, 18-4, 55-56 cm	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	69.37	Gradstein et al. (2004)	1800	-9.8		
Voigt et al., 2013	690C, 18-5, 52-53 cm	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	69.61	Gradstein et al. (2004)	1800	-9.7		
Voigt et al., 2013	690C, 18-5, 18-CC	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	69.69	Gradstein et al. (2004)	1800	-10.4		
Average plotted		site 763						-8.7	
Murphy and Thomas, 2012	20-2, 24-26 cm	Leg 122 site 763 (Central Exmouth Plateau)	Fish debris	89.71	Gradstein et al. (2004)	1000	-7.2		
Murphy and Thomas, 2012	20-CC, 36-38 cm	Leg 122 site 763 (Central Exmouth Plateau)	Fish debris	89.9	Gradstein et al. (2004)	1000	-7.9		
Murphy and Thomas, 2012	21-2, 26-28 cm	Leg 122 site 763 (Central Exmouth Plateau)	Fish debris	91.15	Gradstein et al. (2004)	1000	-9.3		
Murphy and Thomas, 2012	22-1, 17-19 cm	Leg 122 site 763 (Central Exmouth Plateau)	Fish debris	92.35	Gradstein et al. (2004)	1000	-10.6		
Average plotted		site 765						-7.5	-10.2
Murphy and Thomas, 2012	23-2, 35-37 cm 561,55	Leg 123 site 765 (Argo Abyssal Plain)	Fish debris	75.02	Gradstein et al. (2004)	4000	-10.3		
Murphy and Thomas, 2012	23-2, 35-37 cm (rep)	Leg 123 site 765 (Argo Abyssal Plain)	Fish debris	75.02	Gradstein et al. (2004)	4000	-10.2		
Murphy and Thomas, 2012	25-4, 53-55 cm	Leg 123 site 765 (Argo Abyssal Plain)	Fish debris	90.62	Gradstein et al. (2004)	4000	-7.7		
Murphy and Thomas, 2012	25-5, 33-35 cm	Leg 123 site 765 (Argo Abyssal Plain)	Fish debris	91.51	Gradstein et al. (2004)	4000	-7.3		
Average plotted		site 766						-6.1	-9.4
Robinson et al., 2010	11R-2, 117-119	Leg 123 site 766 (Gascoyne Abyssal Plain/Western Exmouth Plateau)	Fish debris	72.4	Gradstein et al. (1995)	>2000	-9.9		
Robinson et al., 2010	11R-3, 60-62	Leg 123 site 766 (Gascoyne Abyssal Plain/Western Exmouth Plateau)	Fish debris	72.78	Gradstein et al. (1995)	>2000	-9.7		
Robinson et al., 2010	11R-3, 117-119	Leg 123 site 766 (Gascoyne Abyssal Plain/Western Exmouth Plateau)	Fish debris	73	Gradstein et al. (1995)	>2000	-9.2		

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

Robinson et al., 2010	11R-4, 79-81	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	73.46	Gradstein et al. (1995)	>2000	-10.1		
Robinson et al., 2010	11R-5, 33-35	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	73.88	Gradstein et al. (1995)	>2000	-9.9		
Robinson et al., 2010	11R-5 46-48	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	73.93	Gradstein et al. (1995)	>2000	-7.5		
Robinson et al., 2010	11R-5, 103-105	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	74.15	Gradstein et al. (1995)	>2000	-9.1		
Robinson et al., 2010	11R-6, 40-42	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	74.51	Gradstein et al. (1995)	>2000	-9.8		
Robinson et al., 2010	11R-7, 21-23	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	75.04	Gradstein et al. (1995)	>2000	-9.9		
Robinson et al., 2010	14R-3, 56-58	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	89.42	Gradstein et al. (1995)	>2000	-5.6		
Robinson et al., 2010	14R-3, 114-117	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	89.74	Gradstein et al. (1995)	>2000	-5.4		
Robinson et al., 2010	14R-4, 36-38	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	90.14	Gradstein et al. (1995)	>2000	-6.7		
Robinson et al., 2010	14R-4, 66-68	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	90.31	Gradstein et al. (1995)	>2000	-5.9		
Robinson et al., 2010	14R-5, 45-47	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	91.02	Gradstein et al. (1995)	>2000	-7.3		
Murphy and Thomas, 2012	15-1, 38-40 cm	Leg 123 site 766 (Gascoyne Plain/Western Exmouth Plateau)	Abyssal	Fish debris	92.4	Gradstein et al. (2004)	>2000	-6		
Average plotted		site 1138							-5.6	-8.5
Murphy and Thomas, 2012	54–2, 20–22 cm	Leg 183 site 1138 (Kerguelen Plateau)		Fish debris	68.61	Gradstein et al. (2004)	Intermediate water	-8.1		
Murphy and Thomas, 2012	55–1, 135–137 cm	Leg 183 site 1138 (Kerguelen Plateau)		Fish debris	71.07	Gradstein et al. (2004)	Intermediate water	-8.8		
Murphy and Thomas, 2012	68–2, 22–24 cm	Leg 183 site 1138 (Kerguelen Plateau)		Fish debris	92.88	Gradstein et al. (2004)	Intermediate water	-6.7		
Murphy and Thomas, 2012	69–1, 57–59 cm	Leg 183 site 1138 (Kerguelen Plateau)		Fish debris	93.48	Gradstein et al. (2004)	Intermediate water	-4.4		
Average plotted		site 511							-5.3	-8.7
Robinson et al., 2010	24R-1, 101-103	Leg 71 site 511 (Falkland Plateau)		Fish debris	75.06	Gradstein et al. (1995)	> 1000 (bathyal)	-8.8		
Robinson et al., 2010	24R-3, 101-104	Leg 71 site 511 (Falkland Plateau)		Fish debris	76.03	Gradstein et al. (1995)	> 1000 (bathyal)	-8.6		
Robinson et al., 2010	47R-1, 79-81	Leg 71 site 511 (Falkland Plateau)		Fish debris	89.96	Gradstein et al. (1995)	> 1000 (bathyal)	-5.3		
Average plotted		site 530							-7.2	-10
Robinson et al., 2010	51R-3, 25-28	Leg 75 site 530 (SE Angola Basin)		Fish debris	66.05	Gradstein et al. (1995)	> 2000 (abyssal)	-10.2		
Robinson et al., 2010	55R-3, 23-26	Leg 75 site 530 (SE Angola Basin)		Fish debris	69.79	Gradstein et al. (1995)	> 2000 (abyssal)	-9.6		
Robinson et al., 2010	55R-5, 7-9	Leg 75 site 530 (SE Angola Basin)		Fish debris	70.05	Gradstein et al. (1995)	> 2000 (abyssal)	-9.2		
Robinson et al., 2010	56R-1, 40-42	Leg 75 site 530 (SE Angola Basin)		Fish debris	70.44	Gradstein et al. (1995)	> 2000 (abyssal)	-11.1		
Robinson et al., 2010	93R-4, 137-139	Leg 75 site 530 (SE Angola Basin)		Fish debris	89.13	Gradstein et al. (1995)	> 2000 (abyssal)	-7		
Robinson et al., 2010	94R-2, 78-80	Leg 75 site 530 (SE Angola Basin)		Fish debris	89.64	Gradstein et al. (1995)	> 2000 (abyssal)	-6.7		
Robinson et al., 2010	96R-5, 61-62	Leg 75 site 530 (SE Angola Basin)		Fish debris	93.01	Gradstein et al. (1995)	> 2000 (abyssal)	-7.5		
Robinson et al., 2010	97R-1, 126-128	Leg 75 site 530 (SE Angola Basin)		Fish debris	93.46	Gradstein et al. (1995)	> 2000 (abyssal)	-7.5		
Average plotted		site 1276							-6.4	-4.9
Robinson and Vance, 2012	22R-2, 58.5-61.5	Leg 210 site 1276 (Newfoundland Margin)		Fish debris	65.93	Gradstein et al. (1995)	> 2000	-9.3		
Robinson and Vance, 2012	22R-4, 65-67	Leg 210 site 1276 (Newfoundland Margin)		Fish debris	68.49	Gradstein et al. (1995)	> 2000	-4.9		
Robinson and Vance, 2012	23R-4, 26-29	Leg 210 site 1276 (Newfoundland Margin)		Fish debris	71.04	Gradstein et al. (1995)	> 2000	-0.5		
Robinson and Vance, 2012	29R-5, 15-17	Leg 210 site 1276 (Newfoundland Margin)		Fish debris	90.13	Gradstein et al. (1995)	> 2000	-6.4		
Average plotted		site 1211								-4.2
Thomas, 2004	137,70	Leg 198 site 1211 (Shatsky rise)		Fish teeth	66.05	Gradstein et al. (1995)	2900	-4.1		
Thomas, 2004	147,20	Leg 198 site 1211 (Shatsky rise)		Fish teeth	67.77	Gradstein et al. (1995)	2900	-4.1		
Thomas, 2004	156,70	Leg 198 site 1211 (Shatsky rise)		Fish teeth	69.49	Gradstein et al. (1995)	2900	-4.4		
Average plotted		site 525							-3.5	
Voigt et al., 2013	525A, 44-1, 70-71 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		68.68	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-4.9		
Voigt et al., 2013	525A, 44-3, 90-91.5	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		68.93	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-4.6		
Voigt et al., 2013	525A, 44-4, 18-20 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		68.98	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-4.6		
Voigt et al., 2013	525A, 44-5, 8-9.5 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		69.09	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-4.5		
Voigt et al., 2013	525A, 44-5, 89.5-91.5 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		69.15	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-4.1		
Voigt et al., 2013	525A, 44-6, 90-91 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		69.23	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-3.3		
Voigt et al., 2013	525A, 44-6, 109-110 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		69.25	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-2.2		
Voigt et al., 2013	525A, 45-3, 119-120 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		69.65	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-2.7		
Voigt et al., 2013	525A, 45-5, 69.5-71 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		69.82	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-3.4		0
Voigt et al., 2013	525A, 46-1, 45-46 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		70.06	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-2.8		
Voigt et al., 2013	525A, 46-2, 26-27 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		70.15	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-2		
Voigt et al., 2013	525A, 46-3, 88-90 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		70.31	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-3.2		
Voigt et al., 2013	525A, 46-4, 94-95 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating		70.42	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-3.2		

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

Voigt et al., 2013	525A, 46-5, 92-93 cm	Leg 74 site 525 (N Walvis Ridge)	Carbonate Fe-Mn oxide coating	70.53	Gradstein et al. (2004)	1000-1500	-2.9	
Average plotted								
After the compilation in Martin et al., (2012)								
Demerara Rise								-14.8 -15.1
MacLeod et al., 2011	1258A 27-3, 29-34	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.03	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-11.5	
MacLeod et al., 2011	1258A 27-3, 110-115	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.09	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-13.2	
MacLeod et al., 2011	1258A 27-4, 76-80	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.19	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-13.9	
MacLeod et al., 2011	1258A 27-5, 82-87	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.32	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.4	
MacLeod et al., 2011	1258A 27-5, 120-125	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.35	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.8	
MacLeod et al., 2011	1258B 27-1, 24-29	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.48	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-12.3	
MacLeod et al., 2011	1258B 27-1, 72-77	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.52	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.2	
MacLeod et al., 2011	1258A 28-1, 110-118	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.63	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-13.4	
MacLeod et al., 2011	1258A 28-3, 73-80	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.85	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.9	
MacLeod et al., 2011	1258A 28-4, 69-71	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	65.96	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.8	
MacLeod et al., 2011	1258A 29-1, 133-140	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	66.44	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.8	
MacLeod et al., 2011	1258A 29-3, 73-80	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	66.64	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.5	
MacLeod et al., 2011	1258A 29-7, 33-39	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	67.08	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.2	
MacLeod et al., 2011	1258A 30-1, 61-69	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	67.16	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15	
MacLeod et al., 2011	1258A 30-4, 53-59	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	67.52	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.3	
MacLeod et al., 2011	1258A 30-4, 59-61	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	67.52	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.3	
MacLeod et al., 2011	1258A 31-1, 74-80	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	67.99	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.5	
MacLeod et al., 2011	1258A 31-2, 70-71	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	68.1	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.9	
MacLeod et al., 2011	1258A 31-3, 20-26	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	68.19	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.7	
MacLeod et al., 2011	1258A 31-3, 66-72	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	68.22	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.6	
MacLeod et al., 2011	1258A 31-5, 81-87	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	68.64	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.4	
MacLeod et al., 2011	1258A 32-5, 50-53	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	69.3	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.5	
MacLeod et al., 2011	1258A 32-5, 81-87	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	69.3	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.3	
MacLeod et al., 2011	1258A 33-1, 88-94	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	69.5	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.5	
MacLeod et al., 2011	1258A 33-4, 72-78	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	69.86	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.7	
MacLeod et al., 2011	1258A 34-1, 62-68	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	70.5	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.5	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-1, 8-10	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.52	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-1, 8-10	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.52	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15	
Martin et al., 2012	1258A 42-1, 8-10	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.52	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.6	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-1, 65-66.5	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.59	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.1	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-1, 65-66.5	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.59	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.2	
Martin et al., 2012	1258A 42-2, 85-86.5	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.59	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.6	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-3, 60-62	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.76	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-13.6	
MacLeod et al., 2008	1258B 45-1, 96-97	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.88	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.5	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-5, 12-15	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	92.99	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.7	
MacLeod et al., 2008	1258B 45-3, 36-37	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	93.09	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.2	
MacLeod et al., 2008	1258B 45-3, 51-52	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	93.12	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.8	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-6, 2-4	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	93.16	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-12.7	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-6, 32-34	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	93.22	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.6	
Martin et al., 2012	1258A 42-6, 32-34	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	93.22	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.1	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-6, 60-62	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	93.25	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-12.8	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-6, 65-66.5	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	93.28	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-11	
MacLeod et al., 2008	1258A 42-6, 65-66.5	Leg 207 site 1258 (Demerara rise)	Fish debris	93.28	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-11.3	
MacLeod et al., 2011	1260A 36-5, 50-55	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	65.71	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14	
MacLeod et al., 2011	1260A 36-6, 93-94.5	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	66.09	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-13.8	
MacLeod et al., 2011	1260A 36-6, 93-94.5	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	66.09	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.5	
MacLeod et al., 2011	1260A 37-1, 23.5-26	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	66.3	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.8	
MacLeod et al., 2011	1260A 37-1, 23.5-26	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	66.3	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.8	
MacLeod et al., 2011	1260A 37-4, 130-132	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	67.39	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.2	
MacLeod et al., 2011	1260A 38-1, 84-90	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	68.4	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.5	
MacLeod et al., 2011	1260A 38-2, 34-40	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	68.6	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.4	
MacLeod et al., 2011	1260A 38-3, 41-47	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	68.91	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.3	
MacLeod et al., 2011	1260A 38-5, 2-4	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	69.42	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.3	
MacLeod et al., 2008	1260A 39-1, 78-84	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	70.28	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.9	
Martin et al., 2012	1260B 31-CC, 3-5	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	89.51	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.2	
Martin et al., 2012	1260B 32-1, 3-5	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	89.88	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.5	
Martin et al., 2012	1260B 32-1, 24-26	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	89.91	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.7	
Martin et al., 2012	1260B 32-1, 97-99	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-17.5	
Martin et al., 2012	1260B 32-2, 32-34	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.1	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-17.5	
Martin et al., 2012	1260B 32-2, 56-58	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.13	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-13.8	
Martin et al., 2012	1260B 32-2, 56-58	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.13	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-13.3	
Martin et al., 2012	1260B 32-CC, 16-18	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.2	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.2	

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

Martin et al., 2012	1260B 33-1, 20-33	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.49	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.8
Martin et al., 2012	1260B 33-1, 92-94	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.59	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.3
Martin et al., 2012	1260B 33-1, 106-108	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.6	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.7
Martin et al., 2012	1260B 33-1, 148-150	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.66	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-17.6
Martin et al., 2012	1260B 33-2W, 46-65	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.72	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.6
Martin et al., 2012	1260B 33-2, 50-52	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.72	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.7
Martin et al., 2012	1260B 33-2, 94-96	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.78	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-17.7
Martin et al., 2012	1260B 33-3, 56-58	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	90.92	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.4
Martin et al., 2012	1260A 44-1, 45-47	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	91.03	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.2
Martin et al., 2012	1260B 34-2, 7.5-8.5	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	91.37	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.9
Martin et al., 2012	1260B 34-4, 95-97	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	91.87	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.1
Martin et al., 2012	1260A 45-3, 42-45	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	91.99	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.9
Martin et al., 2012	1260B 34-6, 50-52	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	92.14	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-11.9
Martin et al., 2012	1260B 35-1, 70-72	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	92.73	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-12.7
Martin et al., 2012	1260B 35-2, 120-121	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	92.99	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.9
Martin et al., 2012	1260B 35-3, 96-98	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	93.15	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14
Martin et al., 2012	1260B 35-3, 111-113	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	93.17	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.2
Martin et al., 2012	1260B 35-4, 5-7	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	93.22	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.7
Martin et al., 2012	1260B 35-4, 5-7	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	93.22	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.4
Martin et al., 2012	1260B 35-4, 30-31.5	Leg 207 site 1260 (Demerara rise)	Fish debris	93.25	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-13.5
MacLeod et al., 2011	1261B 2-3, 90-92 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	65.54	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.6
MacLeod et al., 2011	1261B 3-1, 87-93 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	66.89	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.9
MacLeod et al., 2011	1261A 39-1, 40-42 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	68.08	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.7
MacLeod et al., 2011	1261B 3-3, 96-102 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	68.1	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.4
MacLeod et al., 2011	1261B 3-4, 47-53 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	68.49	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.4
MacLeod et al., 2011	1261B 3-5, 40-46 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	69.05	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.3
MacLeod et al., 2011	1261A 39-CC, 23-25 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	69.9	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.6
MacLeod et al., 2011	1261B 4-1, 76-82 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	70.43	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.1
MacLeod et al., 2011	1261B 4-2, 71-77 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	71	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15.7
Martin et al., 2012	1261A 44-1, 8-10 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	89.27	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15
Martin et al., 2012	1261A 44-3, 117-119 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	89.74	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.2
Martin et al., 2012	1261A 44-5, 117-134 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	90.11	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-16.4
Martin et al., 2012	1261A 47-2, 90-92 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	92.68	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-14.1
Martin et al., 2012	1261A 47-4, 92-94 cm	Leg 207 site 1261 (Demerara rise)	Fish debris	93.04	Cande and Kent (1995); Gradstein et al. (2004)	600-1500	-15

For the different sites, only the values belonging to the Turonian, Maastrichtian, or late Campanian according to the numerical ages and timescale attributed to each sample by the authors in the different publications have been selected for this compilation. For Demerara Rise, the ϵ_{Nd} values of sites 1258, 1260, and 1261 have been averaged in order to provide a value for intermediate waters at this site, and samples attributed to OAE2 have been excluded from the calculation and do not appear in this database.

References

- Frank, T.D., Thomas, D.J., Leckie, R.M., Arthur, M.A., Bown, P.R., Jones, K., Lees, J.A., 2005. The Maastrichtian record from a depth transect on Shatski Rise (northwest Pacific): a tropical perspective on global ecological and oceanographic changes. *Paleoceanography* 20, PA1008, 1–14
- Hague, A.M., Thomas, D.J., Huber, M., Korte, R., Woodard, S.C., Jones, L.B., 2012. Convection of North Pacific deep water during Early Cenozoic. *Geology* 40 (6), 527–530
- Le Houédec, S., Meynadier, L., Cogné, J.P., Allègre, C.J., Gourel, A.T., 2012. Oceanwide imprint of large tectonic and oceanic events on seawater Nd isotope composition in the Indian Ocean from 90 to 40 Ma. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 13 (6), Q06008, doi:10.1029/2011GC003963
- MacLeod, K.G., Martin, E.E., Blair, S.W., 2008. Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic. *Geology* 36, 811–814, doi: 10.1130/G24999A.1
- MacLeod, K.G., Isaza Londono, C., Martin, E.E., Jimenez-Berrocso, A., Basak, C., 2011. Changes in North Atlantic circulation at the end of the Cretaceous greenhouse. *Nature Geoscience* 4, 779–782
- Martin, E.E., Blair, S.W., Kamenov, G.D., Scher, H.D., Bourbon, E., Basak, C., Newkirk, D.N., 2010. Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chemical Geology* 269, 414–431.
- Martin, E.E., MacLeod, K.G., Jiménez Berrocso, A., Bourbon, E., 2012. Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 327-328, 111–120
- Murphy, D.P., Thomas, D.J., 2012. Middle Cretaceous Deep-water Formation in the Indian Sector of the Southern Ocean. *Paleoceanography* 27, PA1211, doi:10.1029/2011PA002198
- Robinson, S.A., Vance, D., 2012. Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous. *Paleoceanography* 27, PA1102, doi:10.1029/2011PA002240
- Robinson, S.A., Murphy, D.P., Vance, D., Thomas, D.J., 2010. Formation of 'Southern Component Water' in the Late Cretaceous: Evidence from Nd-isotopes. *Geology* 38, 871–874
- Thomas, D.J., 2004. Evidence for Production of North Pacific Deep Waters During the early Cenozoic Greenhouse. *Nature* 430, 65–68
- Voigt, S., Jung, C., Friedrich, O., Franck, M., Teschner, C., Hoffmann, J., 2013. Tectonically restricted deep-ocean circulation at the end of the Cretaceous greenhouse. *Earth and Planetary Science Letters* 369-370, 169–177.

Table S2. Neodymium isotope composition of modern detrital material on continental margins. Database based on Jeandel et al., (2007) with additional references included.

Reference	Sample	Type	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Bottom Depth (m)	Nd (ppm)	εNd	Geographic remarks
1	Core n° VM29-21 (3724m)	Topcore detrital fraction	9.39	81.45		25	-16.2	Bay of Bengal (Western)
1	Core n° VM29-20 (3557m)	Topcore detrital fraction	11.32	81.42		26	-16.1	Bay of Bengal (Western)
1	Core n° VM29-19 (3182m)	Topcore detrital fraction	14.42	83.35		21	-13.9	Bay of Bengal (Western)
1	Core n° VM29-18 (2816m)	Topcore detrital fraction	16.38	85.24		28	-15.1	Bay of Bengal (Western)
1	Core n° MD77-180 (1986m)	Topcore detrital fraction	18.28	89.51		30	-12.6	Bay of Bengal (Northern)
1	Core n° MD77-179 (1986m)	Topcore detrital fraction	18.21	91.01		24	-12.8	Bay of Bengal (Northern)
1	Core n° MD77-178 (2459m)	Topcore detrital fraction	17.11	93.05		17	-8.6	Andaman Sea (Northern)
1	Core n° MD77-176 (1375m)	Topcore detrital fraction	14.3	93.07		24	-9.3	Andaman Sea
1	Core n° RC12-344 (2140m)	Topcore detrital fraction	12.46	96.04		29	-11.3	Andaman Sea
1	Core n° MD77-171 (1760m)	Topcore detrital fraction	11.45	94.09		22	-9.2	Andaman Sea
1	Core n° MD77-169 (2360m)	Topcore detrital fraction	10.12	95.03		24	-10.0	Andaman Sea
2	river sediment	River load	0,00	-50,00		35	-9.2	Amazon (Brazil)
2	river sediment	River load	32,00	31,00		34	-3.3	Nile (Egypt)
2	river sediment	River load	-11,00	-36,00		31	-12.9	Sao Francisco (Brazil)
2	river sediment	River load	-34.5	-59,00		37	-10.3	Parana (Argentina)
2	river sediment	River load	11.2	-75,00		27	-8.3	Magdalena (Colombia)
2,3	river sediment & n° KZAI-01	River load	-6,00	12,00		35	-16.1	Congo (Congo)
4	rocks & riv. (average 14 samp.)	River load	53,00	-1,00		37	-13.5	S British Isles
2	river sediment	River load	21,00	90,00		36	-15.7	Ganges (India)
2	river sediment	River load	24,00	67,00		34	-12.2	Indus (Pakistan)
2	river sediment	River load	46.3	-124,00		30	-6.6	Colombia (U.S.A)
2	river sediment	River load	40.3	-76,00		46	-11.3	Hudson (U.S.A)
2	river sediment	River load	30,00	-89,00		33	-10.9	Mississippi (U.S.A)
2	river sediment	River load	49,00	-68,00		52	-5.3	St Lawrence (Canada)
2	river sediment	River load	31,00	123,00		32	-10.7	Yangtze (China)
2	river sediment	River load	70,00	-135,00		16	-14.3	Mackenzie (Canada)
2	river sediment	River load	9,00	107,00		41	-9.5	Mekong (Cambodia)
2	river sediment	River load	37.5	-123,00		21	-3.6	San Francisco Bay (U.S.A)
5	river sediment	River load	37,00	126,00		39	-16.9	Hangang (South-Korea)
5	river sediment	River load	35,00	126,00		36	-13.2	Yongsangang (South-Korea)
5	river sediment	River load	34.5	127.5		38	-18.4	Sumjingang (South-Korea)
5	river sediment	River load	35,00	129,00		31	-13.4	Nakdongang (South-Korea)
5	rocks (average 3 samp.)33	Continental lithogenic source	37,00	129,00		39	-23.9	East South-Korea
3	core n° MD96-2085 (3001m)	Topcore detrital fraction	-29.42	12.56		8	-11.0	Cape basin
3	core n° MD96-2087 (1028m)	Topcore detrital fraction	-25.36	13.23		10	-12.2	Cape basin
3	core n° MD96-2091 (3569m)	Topcore detrital fraction	-14.53	10.23		22	-18.8	Angola basin
6	core n° HU87-033-007 (823m)	Topcore detrital fraction	64,00	-57,00		27	-27.5	Davis Strait
6	core n° HU87-033-008 (2424m)	Topcore detrital fraction	62,00	-53,00		31	-24.1	Davis Strait
6	core n° HU90-013-006 (1105m)	Topcore detrital fraction	60,00	-46,00		32	-16.5	Labrador Sea
6	core n° HU90-013-020 (2865m)	Topcore detrital fraction	59,00	-59,00		22	-17.0	Labrador Sea
6	core n° HU91-045-005 (530m)	Topcore detrital fraction	55,00	-55,00		30	-27.7	Labrador Sea
6	core n° HU90-013-011 (2805m)	Topcore detrital fraction	59.5	-48,00		36	-8.8	Labrador Sea
6	core n° HU91-045-051 (2949m)	Topcore detrital fraction	60,00	-38,00		30	-7.9	Irminger Basin
7	basalt rock (average 3 samp.)44	Continental lithogenic source	54,00	-166,00		20	7.4	Akutan Island (Aleutian Is)
7	basalt rock (average 2 samp.)45	Continental lithogenic source	54,00	-168,00		13	7.6	Unalaska Island (Al Is)
7	rocks (average 2 samp.)46	Continental lithogenic source	54,00	-169,00		26	7.2	Bogoslov Island (Al Is)
7	basalt rock n°54-452	Continental lithogenic source	53,00	177,00		12	8.5	Kiska Island (Al Is)
8	core n° K23 (730m)	Topcore detrital fraction	34.2	-7.01		35	-11.7	At ocean (W Morocco)
8	core n° K25 (3165m)	Topcore detrital fraction	32.24	-10.25		33	-13.0	At ocean (W Morocco)
8	core n° K20b (1445m)	Topcore detrital fraction	25.02	-16.39		32	-15.3	At ocean (W Morocco)
8	core n° K15 (1000m)	Topcore detrital fraction	23.44	-17.16		27	-14.4	At ocean (W Morocco)
8	core n° K09 (2002m)	Topcore detrital fraction	21.2	-18.15		25	-14.8	At ocean (W Mauritania)
8	core n° K02 (1407m)	Topcore detrital fraction	19.29	-17.17		22	-14.3	At ocean (W Mauritania)
8	core n° VM22-196 (3728m)	Topcore detrital fraction	13.5	-18.57		32	-15.7	At ocean (W Senegal)
8	core n° VM22-189 (2525m)	Topcore detrital fraction	4.55	-21.07		40	-18.6	At ocean (W Guinea)
8,2	aerosols (average 2 samp.)55	Continental lithogenic source	28,00	-14,00		35	-12.8	Canaries Island
8	aerosols n° SL	Continental lithogenic source	17,00	-18.3		14	-14.6	off St Louis (Senegal)
8	aerosols (average 2 samp.)57	Continental lithogenic source	12.5	-24.5		37	-12.0	Cap Verde Basin

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

8	aerosols n° A18	Continental lithogenic source	8,00	-17.5	38	-14.4	Sierra Leone Basin
8	aerosols (average 5 samp.)59	Continental lithogenic source	42,00	9,00	28	-13,0	Corsica
8	loess n°Ouj	Continental lithogenic source	34,41	-1,45	30	-11,8	Oujda (Morocco)
8	loess n°Elra	Continental lithogenic source	31,58	-4,25	33	-13,6	Er Rachidia (Morocco)
8	loess n°Foum	Continental lithogenic source	28,59	-8,55	39	-17,1	Foum el Hassan (Morocco)
8	loess n°Zouerat	Continental lithogenic source	22,44	-12,21	39	-17,8	Zouerate (Mauritania)
8	loess n°Atar	Continental lithogenic source	20,32	-13,08	4	-17,9	Atar (Mauritania)
8	loess n°Nou	Continental lithogenic source	18,09	-15,58	56	-17,1	Nouakchott (Mauritania)
8	loess n°Est	Continental lithogenic source	14,38	-17,27	3	-16,2	Dakar (Senegal)
8	loess n°Foun	Continental lithogenic source	14,08	-16,3	28	-14,3	Foundiougne (Senegal)
8	loess n°Ro	Continental lithogenic source	14,00	-18,00	42	-14,5	Continental Shelf (Senegal)
8	loess n°Lab	Continental lithogenic source	11,43	-12,35	22	-12,1	Labe (Guinea)
9	basalt rock n° B-11-575	Continental lithogenic source	50,51	155,39	18	7,6	N. Kurile (Alaid volcano)
9	andesite rock n° B-11-527	Continental lithogenic source	48,59	153,29	20	7,3	N. Kurile (Chirinkotan)
9	basalt rock n° B-11-72/5	Continental lithogenic source	49,56	154,08	17	7,7	N. Kurile (Bellankin)
9	basalt andesite n° B-11-113/2	Continental lithogenic source	48,23	153,45	5	9,6	N. Kurile (Lovushki)
9	basalt andesite n° 135-81	Continental lithogenic source	47,00	152,00	11	10,1	C. Kurile (Simushir)
10	diss load river n° Manning	River load	-31,5	152,2	16	-1,3	Wingham (Australia)
10	diss load river n° Murray	River load	-35,1	139,17	15	-6,0	Murray Bridge (Australia)
11	stream sediment n° 110528	River load	65,07	-49,56	54	-33,0	Greenland
11	stream sediment n° 110326	River load	65,1	-49,48	46	-24,2	Greenland
12	river sed (average 6 samp.)79	River load	7,5	-48,00	42	-10,2	Amazon Fan
11	stream sediment n° 105862	River load	65,1	-50,07	83	-34,3	Greenland
11	stream sediment n° 105894	River load	65,08	-49,53	40	-26,1	Greenland
13	core n° TE1-M (4526m)	Topcore detrital fraction	45,04	-7,59	36	-9,9	Biscay abyssal plain
13	core n° TE2-S (4415m)	Topcore detrital fraction	43,29	-45,15	22	-24,5	Newfoundland Basin
13	core n° TE6-S (472m)	Topcore detrital fraction	-52,55	-60,28	14	-4,4	South Falkland Basin
13	core n° TE7-S (1760m)	Topcore detrital fraction	-12,12	12,36	9	-24,9	Angola Basin
13	core n° CA24-S (680m)	Topcore detrital fraction	18,13	-104,36	15	4,2	West Mexico Basin
13	core n° SS13-S (4111m)	Topcore detrital fraction	54,37	-145,59	17	1,6	Alaska Basin
13	core n° BA16-M (5336m)	Topcore detrital fraction	2,42	121,32	19	4,2	Celebes Basin
13	core n° BA23-M (2111m)	Topcore detrital fraction	36,39	130,58	33	-9,3	Japan Basin
13	core n° CA25-M (4912m)	Topcore detrital fraction	19,06	-105,3	26	1,3	Middle America trench
13	core n° CA29-M (5856m)	Topcore detrital fraction	-7,35	-81,24	24	-5,0	Peru Chile trench
13	core n° CA30-M (6454m)	Topcore detrital fraction	-7,21	103,07	35	-13,8	Java trench
14	core n° 495	Topcore detrital fraction	13,00	-91,00	19	2,0	Guatemala
2	dust n° JL-13	Topcore detrital fraction	5,00	92,00	12	-13,8	W Indian
2	dust n° JL-25	Topcore detrital fraction	7,00	110,00	16	-10,6	W Pacific
2	dust n° JL-17	Topcore detrital fraction	23,00	119,00	42	-9,6	W Pacific
2	dust n° JL-42	Topcore detrital fraction	3,00	-6,00	46	-9,1	Atlantic (Ivory Coast)
2	dust n° JL-46	Topcore detrital fraction	14,00	-18,00	31	-13,6	Atlantic (Gambie)
2	dust n° JL-50	Topcore detrital fraction	36,00	-10,00	21	-8,5	Gibraltar
15,2	loess (average 2 samp.)100	Continental lithogenic source	35,00	110,00	26	-9,7	China (Lanzhou)
15	core n° TT175-83P	Topcore detrital fraction	46,3	-131,7	19	-6,1	NE Pacific
15	core n° V19-29	Topcore detrital fraction	-3,6	-83,9	9	-4,3	SE Pacific
15	core n° DSDP 503B	Topcore detrital fraction	4,1	-95,6	13	-3,4	E Pacific
15	core n° V20-122	Topcore detrital fraction	46,3	161,4	12	-0,5	N Pacific
15	core n° Moses Lake	Topcore detrital fraction	47,09	-119,18	24	-6,0	Moses lake (E.U)
16	river sed.	River load	-35,00	-58,00	40	-9,0	Rio de la plata
17	core n° V28-341 (750m)	Topcore detrital fraction	-9,06	130,13	17	-9,3	Timor
17	core n° V33-75 (3396m)	Topcore detrital fraction	-8,25	107,11	17	-3,1	Sunda
17	core n° V33-77 (3014m)	Topcore detrital fraction	-8,7	106,43	14	-2,8	Sunda
17	core n° V34-55 (2996m)	Topcore detrital fraction	-6,02	88,57	8	-7,7	Sunda
4	core n° Rom1	Topcore detrital fraction	62,00	-7,00	7	-6,5	Faeroe Island
4	stream sed.	River load	63,4	-18,5	54	7,6	S Iceland
4	core n° SU-9033 (2400m)	Topcore detrital fraction	60,57	-22,08	21	3,4	Iceland basin
4	core (average 3 samp.)114	Topcore detrital fraction	46,3	-15,06	25	-11,6	Bay of Biscay
18	adakite (average 5 samp.)115	Continental lithogenic source	27,00	-113,6	15	7,6	Vizcaino peninsula, mex
13	core n° CA27-S (3603m)	Topcore detrital fraction	-16,92	-73,73	20	-3,2	Peru Chile slope
19	core n° GS7605-11 (2625m)	Topcore detrital fraction	14,72	-59,64	21	-9,1	Antilles
19	core n° GS7605-48 (2430m)	Topcore detrital fraction	13,03	-60,35	27	-9,6	Antilles
19	core n° GS7605-53 (1685m)	Topcore detrital fraction	12,55	-59,37	28	-11,6	Antilles
19	core n° RC16-44 (1639m)	Topcore detrital fraction	11,03	-59,58	29	-13,3	Antilles
19	core n° RC16-168 (836m)	Topcore detrital fraction	3,4	-48,4	23	-10,7	Antilles
20,21	rocks (average 41 samp.)122	Continental lithogenic source	69,00	-28,00	8	4,0	E Greenland
22,4	rocks (average 55 samp.)123	Continental lithogenic source	65,00	-22,00	17	8,0	Iceland
23	rocks (average 43 samp.)124	Continental lithogenic source	62,00	-7,00	34	7,0	Iles Faroes

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

24	rocks (average 3 samp.)125	Continental lithogenic source	78,00	-28,00	7	-13,0	N-E Greenland
25	rocks (average 2 samp.)126	Continental lithogenic source	60.5	5.25	17	-14,0	W Norway
26	basalts (average 8 samp.)127	Continental lithogenic source	71,00	-8,00	41	5,0	Jan-Mayen
27	sandstones	Continental lithogenic source	65,00	6.8	10	-14,0	Norway
28	core n°MD99-2308Hy (2520m)	Topcore detrital fraction	72.9	-13.99	27	-13.7	N-E Greenland
29	granulites (average 11 samp.)	Continental lithogenic source	67,00	-34,00	15	-38,0	S-E Greenland
30	rocks (average 5 samp.)	Continental lithogenic source	72.3	-27,00	32	-29.8	N-E Greenland
31	basalts (average 10 samp.)132	Continental lithogenic source	-46.2	-76,00	21	5.6	S Chile
32	rocks (average 26 samp.)133	Continental lithogenic source	-38,00	-72,00	19	2.5	Chile
17	core n°V33-79 (3000m)	Topcore detrital fraction	-7.9	106.4	13	-2.6	Sunda
33	rocks (average 7 samp.)135	Continental lithogenic source	-67.37	49.2	37	-38.2	Antarctica
34	core n° 135-834B-33R-1 (2690m)	Topcore detrital fraction	-18.57	-177.87	10	9.2	Lau basin
34	core n° 135-835B-3R2 (2905m)	Topcore detrital fraction	-18.5	-177.3	5	8.8	Lau basin
34	core n° 135-836A-3HCC (2466m)	Topcore detrital fraction	-20.13	-176.82	5	7.5	Lau basin
35	core n° 143R-1 (3640m)	Topcore detrital fraction	3,00	-83,00	5	9.8	Costa Rica rift
36	core n° 115-713A-19R-2 (2266m)	Topcore detrital fraction	0.4	73.3	8	6.4	Maldives
36	core n° 115-707C-27R-6 (1552m)	Topcore detrital fraction	-10,00	60,00	4	7.3	Mascarene ridge
37	rocks (average 3 samp.)142	Continental lithogenic source	-32,00	28,00	30	-9.2	South Africa
37	rocks (average 9 samp.)143	Continental lithogenic source	-33,00	23,00	37	-9.5	South Africa
38	rocks (average 7 samp.)144	Continental lithogenic source	-36,00	136,00	22	-21.1	South australia
39	rocks (average 52 samp.)145	Continental lithogenic source	15,00	43,00	37	4.1	W Yemen
40	rocks (average 12 samp.)146	Continental lithogenic source	-8.3	124.2	31	-1.9	Indonesia
41	aerosols (average 4 samp.)147	Continental lithogenic source	13.25	-50.5	43	-12,0	Barbados
42	adakites (average 2 samp.)148	Continental lithogenic source	-49.75	-73.55	18	-1.4	Andean Austral Zone
42	adakites (average 4 samp.)149	Continental lithogenic source	-52.33	-73.4	16	1.1	Andean Austral Zone
42	adakites n°Ck-3-198	Continental lithogenic source	-54.95	-70.24	28	9.8	Andean Austral Zone
4	rocks & riv. (average 18 samp.)	River load	58,00	-2,00	40	-10.6	N British Isles
43	rocks (average 4 samp.)152	Continental lithogenic source	-1.2	132.65	4	4.1	Papua New Guinea
44	rocks (average 3 samp.)153	Continental lithogenic source	-33.32	115.63	14	1.7	SW Australia
44	rocks (average 2 samp.)154	Continental lithogenic source	-34.42	115.4	11	-4.6	SW Australia (id)
40	river sed. (average 6 samp.)155	River load	-20,00	119,00	20	-15.1	W Australia
45	rocks basalt	Continental lithogenic source	-4.08	145.05	18	7.1	Manam volcano
46	rocks (average 46 samp.)157	Continental lithogenic source	10,00	-85,00	9	7.3	costa rica coast
47	rocks (average 29 samp.)158	Continental lithogenic source	13,00	-95,00	13	5.9	C American arc
48	rocks (average 18 samp.)159	Continental lithogenic source	19.83	-97.34	21	1.5	C American arc
49	rocks (average 8 samp.)160	Continental lithogenic source	-5,00	149.3	16	8.3	Witu Islands
50	rocks (average 19 samp.)161	Continental lithogenic source	-12,00	44,00	42	3.4	Comoros
51	rocks (average 7 samp.)162	Continental lithogenic source	-19,00	49,00	24	-22.1	E Madagascar
49	rocks (average 20 samp.)163	Continental lithogenic source	-5,00	150,00	4	8.3	Bismarck New Britain
52	core n°1 164	Topcore detrital fraction	-65,00	-70,00	0	1.1	Antarctic (Peninsula)
52	core n°2 165	Topcore detrital fraction	-66,00	-72,00	0	-3.2	Antarctic (Peninsula)
53	rocks (average 28 samp.)166	Continental lithogenic source	-15,00	168,00	14	7.4	New Hebrides Arc
54	rocks (average 4 samp.)167	Continental lithogenic source	37.62	-119,00	22	-0.5	NW USA
55	rocks (average 6 samp.)168	Continental lithogenic source	53,00	-134,00	13	9.6	NE Pacific Ocean
56	rocks (average 12 samp.)169	Continental lithogenic source	-20,00	34.5	15	-14.5	Zimbabwe
57	rocks (average 4 samp.)170	Continental lithogenic source	-63.5	-59,00	21	5.7	Scotia arc
58	rocks (average 8 samp.)171	Continental lithogenic source	-23.85	-70.3	9	5.5	Central Chile
59	rocks (average 13 samp.)172	Continental lithogenic source	20.25	121.9	6	-2.8	Batan
32	rocks (average 26 samp.)173	Continental lithogenic source	-42,00	-72,00	19	2.1	Chile
29	rocks (average 11 samp.)174	Continental lithogenic source	65,00	-34,00	15	-38,0	S-E Greenland
20,21	rocks (average 41 samp.)175	Continental lithogenic source	70.5	-28,00	8	4.0	E Greenland
30	rocks (average 5 samp.)176	Continental lithogenic source	71,00	-27,00	32	-29.8	N-E Greenland
60	rocks (average)	Continental lithogenic source	-10,00	160,00	10	1.8	Ontong Java Plateau
60	rocks (average)	Continental lithogenic source	13,00	-80,00	10	4.1	Caribbean Plateau
60	rocks (average)	Continental lithogenic source	-59,00	85,00	10	-0.5	Southern Kerguelen
61	rocks (average 41 samp.)180	Continental lithogenic source	-27,00	33,00	29	-30,0	Kaapvaal Craton
40	sediments	Topcore detrital fraction	-8,00	127,00	20	-12.4	banda sea shelf
62	basalts (average 3 samp.)186	Continental lithogenic source	35,00	140,00	12	7.7	izu chain (japon)
62	basalts (average 3 samp.)187	Continental lithogenic source	54,00	170,00	12	7.4	aleutians
62	basalts (average 4 samp.)188	Continental lithogenic source	10,00	150,00	18	7.4	new britain
62	basalts (average 4 samp.)189	Continental lithogenic source	-6,00	106,00	21	0,0	sunda
62	basalts (average 2 samp.)190	Continental lithogenic source	-10,00	122,00	12	-3.3	banda
62	basalts (average 10 samp.)	Continental lithogenic source	16,00	-62,00	10	5.5	antilles
63,64	basalts (average 25 samp.)	Continental lithogenic source	-49,00	69,00	25	0,0	kerguelen
65	dolerites (average 6 samp.)	Continental lithogenic source	-80,00	180,00	12	-20.8	antarctic (ross)
66	dolerites (average 12 samp.)	Continental lithogenic source	-43,00	147,00	13	-5.2	tasmania
67	basalts (average 72 samp.)	Continental lithogenic source	12,00	43,00	30	5,0	djibouti

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

68	basalts (average 28 samp.)	Continental lithogenic source	20,00	40,00	30	5,0	arabi seoudite
43	rocks (average 4 samp.)	Continental lithogenic source	27,00	140,00	2	2.3	Bonin islands
43	rocks (average 3 samp.)	Continental lithogenic source	15,00	145,00	2	6.7	Mariana
69	sediments (average 6 samp.)	Topcore detrital fraction	-65,00	83,00	21	-8,0	kerquelen
70	loess n° BP2 & BP4	Continental lithogenic source	-45,00	171,00	32	-5.3	New Zealand
71	loess n° Nanking	Continental lithogenic source	25,00	115,00	35	-10.2	Nanking
72	sediments	Topcore detrital fraction	67,00	25,00	13	-19.4	Baltic Sea
73	rocks (average 18 samp.)	Continental lithogenic source	66,00	-37,00	45	-26,0	Greenland SE
74	volcanic (average 16 samp.)	Continental lithogenic source	-21,00	55.5	24	4,0	La Reunion
41	core n° KS 8231 (855m)	Topcore detrital fraction	36.1	-3.2	30	-10.1	Alboran Sea
41	core n° KS 8221 (580m)	Topcore detrital fraction	36.8	-7.8	30	-8.4	South Andalousia
41	core n° KS 8228 (2798m)	Topcore detrital fraction	35.8	-8.7	22	-11.8	Gibraltar
41	core n° Inter-B1 (2588m)	Topcore detrital fraction	45.4	-10.5	26	-11.6	North West Spain
41	core n° KS 73134 (2300m)	Topcore detrital fraction	56.5	-13.75	26	-11.1	North West Ireland
41	core n° Flux-8 (2120m)	Topcore detrital fraction	47.5	-8.5	26	-11.6	West Britain
41	aerosols n° MR83	Topcore detrital fraction	26,00	35,00	31	-9.1	Red Sea
75	river part	River load	43,00	5,00	26	-9.7	Rhone
75	river part	River load	45,00	12,00	27	-10.8	Po
75	river part	River load	37,00	36,00	10	-6.2	Seyhan
75	river part	River load	37,00	36.2	11	-6.3	Tarsus
76	rocks (average 7 samp.)	Continental lithogenic source	17.5	41,00	22	-4.2	Eastern Ertrea
77	rocks (average 3 samp.)	Continental lithogenic source	11.6	42.5	25	6.2	Gulf of Aden
77	rocks (average 20 samp.)	Continental lithogenic source	12,00	48,00	10	10,0	Gulf of Aden
77	core n° V-55 (900m)	Topcore detrital fraction	11.6	43.15	30	6.3	Gulf of Aden
78	core n° D-ORC-15 (290m)	Topcore detrital fraction	-60.95	-45.42	24	-6.2	Weddell Sea
78	core n° PS2805-1 (466m)	Topcore detrital fraction	-66.05	-55.32	21	-5.7	Weddell Sea
78	core n° PS1490-2 (497m)	Topcore detrital fraction	-74.4	-35.05	11	-7.7	Weddell Sea
78	core n° PS1016-1 (702m)	Topcore detrital fraction	-77.15	-40.5	19	-10.4	Weddell Sea
79	core n° HU77027-002TWC	Topcore detrital fraction	69,00	-72.12	11	-23.1	Baffin Bay
79	core n° HU74026-557PC	Topcore detrital fraction	66.5	-60,00	11	-25.8	Baffin Bay
79	core n° JM 98 624	Topcore detrital fraction	68,00	8,00	40	-15.1	East Greenland
80	core (average 11 samp.)	Topcore detrital fraction	-4,00	132,00	24	-8.7	East Seram
80	core (average 12 samp.)	Topcore detrital fraction	-7,00	132,00	22	-8.1	East Serua
80	core (average 12 samp.)	Topcore detrital fraction	-9,00	128,00	20	-9.5	East Timor
81	core n° BB 9979 W	Topcore detrital fraction	-17.3	146.15	32	-6.3	Queensland
82	rocks (average 8 samp.)	Continental lithogenic source	-41,00	172.4	5	1.2	New Zealand
57	rocks (average 6 samp.)	Continental lithogenic source	-69.5	-70.9	38	5.5	Antarctic peninsula
83	core n° VM19-214 (3092m)	Topcore detrital fraction	-23.37	38.85	33	-15.5	Agulhas current
83	core n° RC17-69 (3380m)	Topcore detrital fraction	-31.5	32.6	24	-13.4	Agulhas current
83	core n° VM14-77 (1818m)	Topcore detrital fraction	-29.63	32.87	22	-15.3	Agulhas current
83	core n° RC11-86 (2829m)	Topcore detrital fraction	-35.78	18.45	22	-11.2	Agulhas current
83	core n° VM19-240 (3103m)	Topcore detrital fraction	-30.58	13.28	22	-11.6	Cape Basin
83	core n° RC13-229 (4191m)	Topcore detrital fraction	-25.5	11.3	16	-11.6	Cape Basin
83	core n° RC13-255 (3332m)	Topcore detrital fraction	-50.58	2.9	18	-4.8	Antarctic Circum. Current
52	core n° ELT42-09	Topcore detrital fraction	-70,00	-80,00	55	-4.1	Antarctic (Peninsula)
52	core (average 5 samp.)	Topcore detrital fraction	-70,00	-120,00	53	-3.7	Antarctic (West Antarctic)
52	core (average 3 samp.)	Topcore detrital fraction	-70,00	170,00	46	-6.8	Antarctic (Ross Sea)
52	core (average 7 samp.)	Topcore detrital fraction	-65,00	120,00	47	-14.3	Antarctic (Wilkes Land)
52	core (average 3 samp.)	Topcore detrital fraction	-65,00	60,00	39	-18.8	Antarctic (Prydz Bay)
52	core (average 3 samp.)	Topcore detrital fraction	-70,00	20,00	60	-14,0	Antarctic (Dronning Maud)
52	core (average 2 samp.)	Topcore detrital fraction	-75,00	-40,00	70	-8,0	Antarctic (Weddell Sea)
84	core n° ID-18	Topcore detrital fraction	25,00	37,00	0	-11.2	Indus shelf
85	ELT07-11	Topcore detrital fraction	-66.5	-45.62	4197	-9.6	Weddell Sea
85	IO1578-48	Topcore detrital fraction	-62,00	-20.01	4890	-8.5	Weddell Sea
85	IO1277-41	Topcore detrital fraction	-70,00	-5.08	1873	-15,0	Dronning Maud Land
85	IO1277-41 (duplicate)	Topcore detrital fraction	-70.01	-5.09	1874	-15.1	Dronning Maud Land
85	IO1277-25	Topcore detrital fraction	-68.61	10.97	2015	-10.7	Dronning Maud Land
85	ELT47-14	Topcore detrital fraction	-61.12	71.27	4166	-18.7	Prydz Bay
85	ELT47-07	Topcore detrital fraction	-66.66	77.9	1425	-21.3	Prydz Bay
85	ELT50-13	Topcore detrital fraction	-60,00	105,00	4208	-14.8	Wilkes Land
85	ELT50-16	Topcore detrital fraction	-61.04	114.81	4301	-12.2	Wilkes Land
85	ELT50-18	Topcore detrital fraction	-64.43	119.98	3120	-12.2	Wilkes Land
85	ELT50-18 (duplicate)	Topcore detrital fraction	-64.44	119.99	3121	-11.7	Wilkes Land
85	ELT37-13	Topcore detrital fraction	-64.67	132.98	1333	-15,0	Wilkes Land
85	ELT37-13 (duplicate)	Topcore detrital fraction	-64.68	132.99	1334	-15.7	Wilkes Land
85	ELT37-10	Topcore detrital fraction	-65.22	137.88	2249	-16.6	Wilkes Land
85	ELT37-09	Topcore detrital fraction	-65.55	141.1	1308	-20.4	Wilkes Land

Partie 5 - Composition isotopique en néodyme et modélisation

85	ELT37-09 (duplicate)	Topcore detrital fraction	-65.56	141.11	1309		-20.1	Wilkes Land
85	ELT37-04	Topcore detrital fraction	-64.83	150.49	3274		-12.4	Wilkes Land
85	ELT27-20	Topcore detrital fraction	-71.96	178.6	2136		-6.9	Ross Sea
85	ELT33-11	Topcore detrital fraction	-70.1	-122.26	3639		-2.9	West Antarctic
85	ELT33-12	Topcore detrital fraction	-70.00	-120.17	2615		-6.1	West Antarctic
85	ELT33-12 (duplicate)	Topcore detrital fraction	-70.01	-120.18	2616		-6.6	West Antarctic
85	ELT11-17	Topcore detrital fraction	-70.17	-106.64	3456		-3.8	West Antarctic
85	ELT11-18	Topcore detrital fraction	-70.14	-102.82	3786		-4.7	West Antarctic
85	ELT11-19	Topcore detrital fraction	-70.42	-99.26	3808		-3.9	West Antarctic
85	ELT11-19 (duplicate)	Topcore detrital fraction	-70.43	-99.26	3809		-3.7	West Antarctic
85	ELT42-09	Topcore detrital fraction	-69.99	-80.4	567		-4.2	Antarctic Peninsula
85	ELT05-20	Topcore detrital fraction	-67.18	-74.78	2926		-2.0	Antarctic Peninsula
85	ELT05-22	Topcore detrital fraction	-65.95	-70.25	373		0.9	Antarctic Peninsula
86	ELT05-22	Topcore detrital fraction	-65.95	-70.25	373	41	0.9	Antarctic Peninsula
86	ELT05-20	Topcore detrital fraction	-67.18	-74.78	2926	38	-3.3	Antarctic Peninsula
86	ELT42-09	Topcore detrital fraction	-69.99	-80.4	567	55	-4.3	Antarctic Peninsula
86	ELT11-19	Topcore detrital fraction	-70.42	-99.25	3808	55	-3.3	West Antarctica
86	ELT11-17	Topcore detrital fraction	-70.17	-106.64	3456	38	-4.6	West Antarctica
86	ELT33-12	Topcore detrital fraction	-70.00	-120.17	2615	66	-5.5	West Antarctica
86	ELT33-11	Topcore detrital fraction	-70.1	-122.26	3639	58	-2.7	West Antarctica
86	ELT37-06	Topcore detrital fraction	-66.08	145.02	201	34	-17.0	Wilkes Land
86	ELT37-10	Topcore detrital fraction	-65.22	137.88	2249	43	-16.1	Wilkes Land
86	ELT37-13	Topcore detrital fraction	-64.67	132.98	1333	75	-14.9	Wilkes Land
86	ELT50-18	Topcore detrital fraction	-64.43	119.98	3120	48	-12.3	Wilkes Land
86	ELT50-16	Topcore detrital fraction	-61.04	114.81	4301	48	-13.9	Wilkes Land
86	RC17-51	Topcore detrital fraction	-65.65	60.68	3676	31	-19.2	Prydz Bay
86	ODP188-1166	Topcore detrital fraction	-67.41	74.47	480		-17.7	Prydz Bay
86	RC17-56	Topcore detrital fraction	-65.4	36.72	4794	20	-17.3	Dronning Maud Land
86	IO1277-25	Topcore detrital fraction	-68.61	10.97	2015	65	-11.0	Dronning Maud Land
86	NBP9802-2H	Topcore detrital fraction	-73.54	176.96	600		-7.3	Ross Sea
86	NBP9802-4H	Topcore detrital fraction	-64.2	170.08	2685		-2.7	Ross Sea
87	BC437B-1	Topcore detrital fraction	-71.6	-113.3	619	25	-2.7	Antarctic shelf embayment
87	BC437B-4	Topcore detrital fraction	-71.6	-113.3	619	29	-2.5	Antarctic shelf embayment
87	BC437B-7	Topcore detrital fraction	-71.6	-113.3	619	26	-2.7	Antarctic shelf embayment
87	BC437B-10	Topcore detrital fraction	-71.6	-113.3	619	26	-2.7	Antarctic shelf embayment
87	BC437B-13	Topcore detrital fraction	-71.6	-113.3	619	28	-2.3	Antarctic shelf embayment
87	BC437B-16	Topcore detrital fraction	-71.6	-113.3	619	29	-2.3	Antarctic shelf embayment
88	N1-KSF-01	Topcore detrital fraction	3.6	7.4	1780		-11.8	Niger delta margin
88	N1-KSF-42	Topcore detrital fraction	3.6	7.4	1780		-11.7	Niger delta margin
88	ER-CS-40	Topcore detrital fraction	3.5	7.4	680		-11.2	Niger delta margin
88	ER-CS-38	Topcore detrital fraction	2.7	6.4	550		-11.8	Niger delta margin
89	M772/067-2	Topcore detrital fraction	-1.75	-82.62	2075		-2.2	Peruvian shelf
89	M772/065-2	Topcore detrital fraction	-1.95	-81.12	206		0.0	Peruvian shelf
89	M772/069-2	Topcore detrital fraction	-3.27	-80.95	339		-1.1	Peruvian shelf
89	M772/056-1	Topcore detrital fraction	-3.75	-81.12	350		-4.1	Peruvian shelf
89	M772/053-1	Topcore detrital fraction	-5.48	-81.57	2607		-6.2	Peruvian shelf
89	M772/054-2	Topcore detrital fraction	-5.48	-81.31	297		-5.9	Peruvian shelf
89	M772/047-3	Topcore detrital fraction	-7.87	-80.52	625		-4.7	Peruvian shelf
89	M772/031-2	Topcore detrital fraction	-9.05	-79.45	114		-2.5	Peruvian shelf
89	M772/028-1	Topcore detrital fraction	-9.29	-79.9	1105		-5.0	Peruvian shelf
89	M772/022-2	Topcore detrital fraction	-10.89	-78.77	1923		-3.8	Peruvian shelf
89	M771/520	Topcore detrital fraction	-11.00	-78.03	196		-5.5	Peruvian shelf
89	M771/458	Topcore detrital fraction	-11.00	-78.43	698		-3.5	Peruvian shelf
89	M771/602	Topcore detrital fraction	-11.27	-78.31	618		-3.3	Peruvian shelf
89	M771/620	Topcore detrital fraction	-12.31	-77.32	150		-3.2	Peruvian shelf
89	M772/002-4	Topcore detrital fraction	-15.08	-75.73	290		-3.2	Peruvian shelf
89	M771/420	Topcore detrital fraction	-15.19	-75.58	516		-2.7	Peruvian shelf
89	M771/403	Topcore detrital fraction	-17.43	-71.86	296		-6.0	Peruvian shelf
89	M771/398	Topcore detrital fraction	-17.47	-71.87	496		-6.3	Peruvian shelf
89	M771/409	Topcore detrital fraction	-17.64	-71.97	920		-6.1	Peruvian shelf
90	712-1	Topcore detrital fraction	78.92	6.77	1491		-11.4	Eastern Fram Strait
90	715-3	Topcore detrital fraction	79.2	6.25	1481		-11.0	Eastern Fram Strait
90	723-1	Topcore detrital fraction	79.16	5.34	1351		-10.9	Eastern Fram Strait
90	725-2	Topcore detrital fraction	80.95	11.32	1960		-9.1	Eastern Fram Strait

References

1

C. Colin, L. Turpin, J. Betaux, A. Desprairies, C. Kissel, Earth and Planetary Science Letters 171, 647 (1999).

- 2 S. L. Goldstein, R. K. O'Nions, P. J. Hamilton, *Earth and Planetary Science Letters* 70, 221 (1984).
- 3 G. Bayon, C. R. German, K. W. Burton, R. W. Nesbitt, N. Rogers, *Earth and Planetary Science Letters* 224, 477 (Aug 15, 2004).
- 4 M. Revel, J. A. Sinke, F. E. Grousset, *Paleoceanography* 11-1, 95 (1996).
- 5 C.-Y. Lan, T. Lee, X.-H. Zhou, S.-T. Kwon, *Geology* 23, 249 (1995).
- 6 C. Innocent, N. Fagel, R. K. Stevenson, C. Hillaire-Marcel, *Earth and Planetary Science Letters* 146, 607 (1981).
- 7 M. T. McCulloch, M. R. Perfit, *Earth and Planetary Science Letters* 56, 167 (1981).
- 8 F. E. Grousset et al., *Earth and Planetary Science Letters* 17, 395 (1998).
- 9 D. M. Zhuravlev, A. A. Tsvetkov, A. Z. Zhuravlev, N. G. Gladkov, I. V. Chernyshev, *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 66, 227 (1987).
- 10 S. J. Goldstein, S. B. Jacobsen, *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 66, 254 (1987).
- 11 F. VonBlancenburg, T. F. Nagler, *Paleoceanography* 16-4, 424 (2001).
- 12 D. K. McDaniel et al., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* (1997).
- 13 S. M. McLennan, S. R. Taylor, M. T. McCulloch, J. B. Maynard, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2015 (1990).
- 14 T. Plank, C. H. Langmuir, *Chemical Geology* 145, 325 (1998).
- 15 S. Nakai, A. N. Halliday, D. K. Rea, *Earth and Planetary Science Letters* 119, 143 (1993).
- 16 F. Henry, J.-L. Probst, D. Thouron, P. Depetris, V. Garcon, *Science Geologie* 49, 89 (1996).
- 17 D. B. Othman, W. M. White, J. Patchett, *Earth and Planetary Science Letters* 94, 1 (1989).
- 18 A. Aguilon-Robles et al., *Geology* 29-6, 531 (2001).
- 19 W. M. White, B. Dupre, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1975 (1985).
- 20 S. Bernstein et al., *Earth and Planetary Science Letters* 160, 845 (1998).
- 21 H. Hansen, T. F. D. Nielsen, *Chemical Geology* 157, 89 (1999).
- 22 C. Hemond et al., *Journal of geophysical research* 98(B9), 15 (1993).
- 23 P. M. Holm, N. Hald, R. Waagstein, *Chemical Geology* 178, 95 (2001).
- 24 H. K. Brueckner, J. A. Gilotti, A. P. Nutman, *Contribution to Mineralogy and Petrology* 130, 103 (1998).
- 25 T. M. Boundy, K. Mezger, E. Essene, *Lithos* 39, 159 (1997).
- 26 J.-G. Schilling, R. Kingsley, D. Fontignie, R. Poreda, S. Xue, *Journal of geophysical research* 104(B5), 10 (1999).
- 27 S. N. Ehrenberg, A. Dalland, P. H. Nadeau, E. W. Mearns, H. E. F. Amundesen, *Marine and Petroleum Geology* 15, 403 (1998).
- 28 F. Lacan, *Toulouse III University* (2002).
- 29 P. N. Taylor, F. Kalsbeek, D. Bridgwater, *Chemical Geology* 94, 281 (1992).
- 30 K. Thirane, *Precambrian Research* 113, 19 (2002).
- 31 C. Guivel et al., *Tectonophysics* 311(1-4), 83 (1999).
- 32 R. L. Hickey, F. A. Frey, D. C. Gerlach, *Journal of geophysical research* 91-B6, 5963 (1986).
- 33 D. J. DePaolo, W. I. Manton, E. S. Grew, M. Halpern, *Nature* 298, 614 (1982).
- 34 J. M. Hergt, C. J. Hawkesworth, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 135, 505 (1994).
- 35 H. Shimizu, K. Iwano, A. Masuda, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 111, 77 (1989).
- 36 W. M. White, M. M. Cheatham, R. A. Duncan, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 115, 53 (1990).
- 37 A. Dia, C. J. Allegre, A. J. Erlank, *Earth Planetary Science Letters* 98, 74 (1990).
- 38 J. M. Hergt, D. W. Peate, C. J. Hawkesworth, *Earth Planetary Science Letters* 105, 134 (1991).
- 39 J. A. Baker, M. F. Thirwall, M. A. Menzies, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60-14, 2559 (1996).
- 40 M. A. Elburg et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2771 (2002).
- 41 F. E. Grousset, P. E. Biscaye, A. Zindler, J. Prospero, R. Chester, *Earth and Planetary Science Letters* 87, 367 (1988).
- 42 C. R. Stern, R. Kilian, *Contribution Mineral Petrology* 123, 263 (1996).
- 43 R. L. Hickey, F. A. Frey, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2099 (1982).
- 44 F. A. Frey, N. J. McNaughton, D. R. Nelson, J. R. D. Laeter, R. A. Duncan, *Earth Planetary Science Letters* 144, 163 (1996).
- 45 B. Gill, J. D. Morris, R. W. Johnson, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4269 (1993).
- 46 F. Hauff, K. A. Hoernle, P. V. D. Bogaard, G. E. Alvarado, C. D. Garbe-Schonberg, *Geochemistry and geophysics geosystems* 1 (2000).
- 47 L. C. Patino, M. J. Carr, M. D. Feigenson, *Contribution to Mineral Petrology* 138, 265 (2000).
- 48 S. P. Verma, *Chemical Geology* 164, 35 (2000).
- 49 J. D. Woodhead, S. M. Eggins, R. W. Johnson, *Journal of Petrology* 39, 1641 (1998).
- 50 A. Speeth, A. P. L. Roop, A. R. Duncan, *Journal of Petrology* 37, 961 (1996).
- 51 A. Kröner et al., *American Journal of Science* 300, 251 (April, 2000).
- 52 M. Roy, T. Van de Flied, S. R. Hemming, S. L. Goldstein, *Chemical Geology* (2007).
- 53 D. W. Peate, J. A. Pearce, C. J. Hawkesworth, C. M. H. Edwards, K. Hirose, *Journal of Petrology* 38, 1331 (1997).
- 54 M. R. Reid, F. C. Ramos, *Earth Planetary Science Letters* 138, 37 (1996).
- 55 B. L. Cousens, J. Dostal, T. S. Hamilton, *Can. Journal of Earth Science* 36, 1021 (1999).
- 56 R. E. Harmer, C. A. Lee, B. M. Eglinton, *Earth Planetary Science Letters* 158, 131 (1998).
- 57 M. J. Hole, P. D. Kempton, I. L. Millar, *Chemical Geology* 109, 51 (1993).
- 58 F. Lucassen, M. F. Thirwall, *Geology Rundschau* 86, 767 (1998).
- 59 P. Vidal, C. Dupuy, R. C. Maury, M. Richard, *Geology* 17, 1115 (1989).
- 60 N. Arndt, D. Weis, *Joides Journal* 28, 79 (2002).
- 61 B.-M. Jahn, K. C. Condie, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59-11, 2239 (1995).
- 62 W. M. White, P. J. Patchett, *Earth Planetary Science Letters* 67, 167 (1984).
- 63 D. Weis, F. A. Frey, A. Giret, J.-M. Cantagrel, *Journal of Petrology* 39, 973 (1998).
- 64 S. Doucet, J. S. Scoates, D. Weis, A. Giret, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6 (Apr, 2005).
- 65 J. M. Hergt, B. W. Chappell, G. Faure, T. M. Mensing, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 102, 298 (1989).
- 66 J. M. Hergt, B. W. Chappell, M. T. McCulloch, I. McDougall, A. R. Chivas, *Journal of Petrology* 30, 841 (1989).
- 67 C. Deniel, P. Vidal, C. Coulon, P.-J. Vellutini, P. Piguet, *Journal of geophysical research* 99, 2853 (1994).
- 68 E. Hegner, J. S. Pallister, *Journal of geophysical research* 94, 7749 (1989).
- 69 J. J. Mahoney et al., *Chemical Geology* 120, 315 (1995).
- 70 S. R. Taylor, S. M. McLennan, M. T. McCulloch, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1897 (1983).
- 71 M. McCulloch, G. J. Wasserburg, *Science* 200, 1003 (1978).
- 72 B. Ohlander, J. Ingrid, M. Land, H. Schoenberg, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 247, 813 (2000).
- 73 F. Kalsbeek et al., *Precambrian Research* 62, 239 (1993).
- 74 M. R. Fisk, B. G. J. Upton, C. E. Ford, W. M. White, *Journal of geophysical research* B93, 4933 (1988).
- 75 C. D. Frost, R. K. O'Nions, S. L. Goldstein, *Chemical Geology* 55, 45 (1986).
- 76 M. Beyth, R. J. Stern, A. Matthews, *Precambrian Research* (1997).
- 77 J. G. Schilling, R. H. Kingsley, B. B. Hanan, B. L. McCully, *Journal of geophysical research Solid earth* 97, 10927 (1992).
- 78 H. J. Walter, E. Hegner, B. Diekmann, G. Kuhn, M. M. R. V. D. Loeff, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3813 (2000).
- 79 G. L. Farmer, D. Barber, J. Andrews, *Earth Planetary Science Letters* 209, 227 (2003).
- 80 P. Z. Vroon, M. J. V. Bergen, G. J. Klaver, W. M. White, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2573 (1995).
- 81 M. McCulloch, C. Paillet, P. Moody, C. E. Martin, *Earth Planetary Science Letters* (2003).
- 82 C. Munker, *Journal of Petrology* 41, 759 (2000).
- 83 A. M. Franzese, S. R. Hemming, S. L. Goldstein, R. F. Anderson, *Earth and Planetary Science Letters* in press (2006).
- 84 P. D. Clift et al., *Earth and Planetary Science Letters* 200, 91 (2002).
- 85 Van de Flied, T., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Roy, M., Frank, M., Halliday, A.N., 2007. Global neodymium-hafnium isotope systematics – revisited. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 432–441.
- 86 Roy, M., van de Flied, T., Hemming, S.R., Goldstein S.L., 2007. 40Ar/39Ar ages of hornblende grains and bulk Sm/Nd isotopes of circum-Antarctic glacio-marine sediments: Implications for sediment provenance in the southern ocean. *Chemical Geology* 244, 507–519.
- 87 Carter, P., Vance, D., Hillenbrand, C.D., Smith, J.A., Shoosmith, D.R., 2012. The neodymium composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 79, 41–59.
- 88 Bayon, G., Birot, D., Ruffine, L., Caprais, J.-C., Ponzevera, E., Bollinger, C., Donval, J.-P., Charlou, J.-L., Voisset, M., Grimaud, S., 2011. Evidence for intense REE scavenging at cold seeps from the Niger Delta margin. *Earth and Planetary Science Letters* 312 (3-4), 443–452.
- 89 Ehler, C., Grasse, P., Frank, M., 2013. Changes in silicate weathering intensity off Peru since the Last Glacial Maximum – insights from silicon and neodymium isotopes. *Quaternary Science Reviews* 72, 18–35.
- 90 Werner, K., Frank, M., Teschner, C., Müller, J., Spielhagen, R.F., 2013. Neoglacial change in deep water exchange and increase of sea-ice transport through eastern Fram Strait: evidence from radiogenic isotopes. *Quaternary Science Reviews* xxx, 1–18.

2. Discussion : modélisation, données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et climat

2.1. Bilan sur l'évolution de la circulation océanique profonde durant le Crétacé supérieur

Les résultats de nos nouvelles simulations numériques sont en bon accord avec les données existantes des isotopes du néodyme et avec certains des scénarios possibles d'évolution des modes de circulation océanique détaillés précédemment. Ces résultats permettent d'apporter un nouvel éclairage sur la circulation océanique profonde du Crétacé supérieur. Dans l'océan Austral, les simulations pour la transition Cénomanien-Turonien attestent de la présence d'une zone de convection près des côtes de l'Antarctique, dans le secteur atlantique de l'Océan austral, comme le proposaient Murphy et Thomas (2013). En revanche, cette zone de convection reste mineure par rapport à celles qui se développent dans le Pacifique nord et sud, et les simulations suggèrent que les eaux radiogéniques baignant l'Atlantique sud proviendraient en grande partie du sud du Pacifique. Avec les reconstructions paléogéographiques de Sewall et al. (2007) pour 95 Ma, la communication semble possible entre le secteur antarctique et le secteur indien, en accord avec notre interprétation des gammes de valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ similaires des sites océaniques 258, 690 et 700. Contrairement aux hypothèses formulées par Murphy et Thomas (2012 ; 2013), le plateau de Kerguelen ne semble pas être un obstacle majeur à la circulation des eaux intermédiaires et profondes jusque dans le proto-océan Indien, du moins avec la reconstruction paléogéographique utilisée. Pour la modélisation à 70 Ma, la configuration du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge permet la remontée des eaux de la SCW dans l'Atlantique nord à travers le passage de l'Atlantique équatorial, en accord avec les interprétations de Robinson et Vance (2012) et Murphy et Thomas (2013).

Nos résultats apportent également un nouvel éclairage concernant la baisse des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ dans l'océan Austral et l'Atlantique entre le Cénomanien-Turonien et le Maastrichtien. Robinson et al. (2010) ont expliqué ce phénomène comme résultant de la transition entre des bassins déconnectés et des eaux stratifiées, favorisant le « *reversible scavenging* », à une circulation plus vigoureuse et à la mise en place progressive ou à l'intensification de la SCW, avec des eaux produites dans une région caractérisée par des apports détritiques peu radiogéniques à partir du Campanien. Suggérant que la mise en place de la SCW pourrait être plus ancienne que le Campanien, Murphy et Thomas (2013) ont proposé que cette diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ serait liée à la baisse d'activité et à la subsidence des plateaux océaniques basaltiques et des rides volcaniques. La disparition progressive des portions émergées provoque la diminution des apports détritiques radiogéniques dans la colonne d'eau. Bien que ce scénario reste possible, nos modélisations suggèrent que des changements de circulation océanique peuvent également expliquer la diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ observée dans les différents bassins. Le modèle simule la disparition de la cellule de convection du sud du Pacifique, associée à la fermeture du Passage de Drake, ainsi que l'intensification de la plongée des eaux dans le secteur atlantique de l'océan Austral modélisée entre le Cénomanien-Turonien et le Maastrichtien, en accord avec le scénario initialement proposé par Robinson et al. (2010) et Robinson et Vance (2012). La

disparition d'une source d'eaux profondes radiogéniques dans le sud du Pacifique, n'alimentant plus le sud de l'Atlantique, ainsi que l'intensification de la production d'eaux profondes dans une zone très probablement affectée par des apports détritiques peu radiogéniques peut en effet expliquer la diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des eaux profondes de l'Atlantique sud et du secteur indien. La disparition des apports d'eaux intermédiaires du Pacifique sud du fait de la fermeture du Passage de Drake après ~84 Ma (Vérard et al., 2012) pourrait par ailleurs expliquer que les valeurs du site 511, le plus proche du passage, soient plus radiogéniques durant le Cénomanién-Turonien, avant de rejoindre celles des autres sites de l'océan Austral durant Maastrichtien (Fig. 5.1).

Dans l'Atlantique nord, le modèle simule une inversion des courants profonds dans le Passage des Caraïbes entre le Cénomanién-Turonien, avec des eaux radiogéniques en provenance du Pacifique alimentant l'Atlantique Nord, et le Maastrichtien, avec une circulation au contraire vers l'ouest à travers ce passage, ce qui pourrait expliquer la diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ dans l'Atlantique nord. Pour le Maastrichtien, les données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ de restes de poissons et de foraminifères que nous avons obtenu pour le site 152 indiquent des valeurs de -6/-5 unités- ϵ , contre -10/-8 pour les autres sites océaniques de l'Atlantique nord (Fig. 5.1), tandis que les échantillons de fraction détritique sont caractérisés par des valeurs plus élevées (-5/-4). Nous avons vu qu'en plus de la fraction détritique héritée des apports continentaux, ces échantillons contenaient des minéraux authigènes susceptibles de capter la composition isotopique de l'eau de mer locale. Mais même en cas de mélange du signal détritique avec un signal authigène, le signal d'eau de mer enregistré par les restes de poissons et les foraminifères reflète l'arrivée d'eaux moins radiogéniques dans le Passage des Caraïbes. Au vu des valeurs moyennes des différents bassins océaniques, ces eaux peu radiogéniques ont de fortes chances d'être originaires de l'Atlantique nord, et de circuler vers le Pacifique à travers le Passage des Caraïbes (Fig. 5.1). Les résultats de la simulation sont donc en accord avec une circulation vers l'ouest des eaux profondes à travers le Passage des Caraïbes, comme suggéré par nos données du site 152 au Maastrichtien.

Concernant l'Atlantique nord, MacLeod et al. (2011) et Martin et al. (2012) avaient proposé l'initiation de la plongée des eaux dans le nord de l'Atlantique du Nord, formant les eaux profondes peu radiogéniques de la « *Northern Component Water* » (NCW ; ~-12 à -10 unités- ϵ) à partir du Campanien. L'incursion de ces nouvelles eaux profondes aurait été responsable de la baisse des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ (de -7/-5 à -10/-8 unités- ϵ) dans l'Atlantique nord après 80 Ma, voire même de l'Atlantique sud à partir de la fin du Maastrichtien (Martin et al., 2012). A l'inverse, Robinson & Vance (2012) et Murphy & Thomas (2013) estiment que la NCW ne se développerait de manière significative qu'à partir de l'Oligocène inférieur, après l'ouverture océanique entre le Groenland et les mers nordiques dans les hautes latitudes de l'hémisphère nord (Via & Thomas, 2006). Nos simulations numériques pour 70 Ma semblent également réfuter l'hypothèse de la formation d'une NCW au Crétacé supérieur, et montrent l'apparition d'une cellule de convection mineure située aux moyennes latitudes de la façade est du continent nord-américain, plutôt qu'à l'extrême nord de l'Atlantique (Fig. 5.1). Nos résultats pour les dents du site néritique du New Jersey, proche

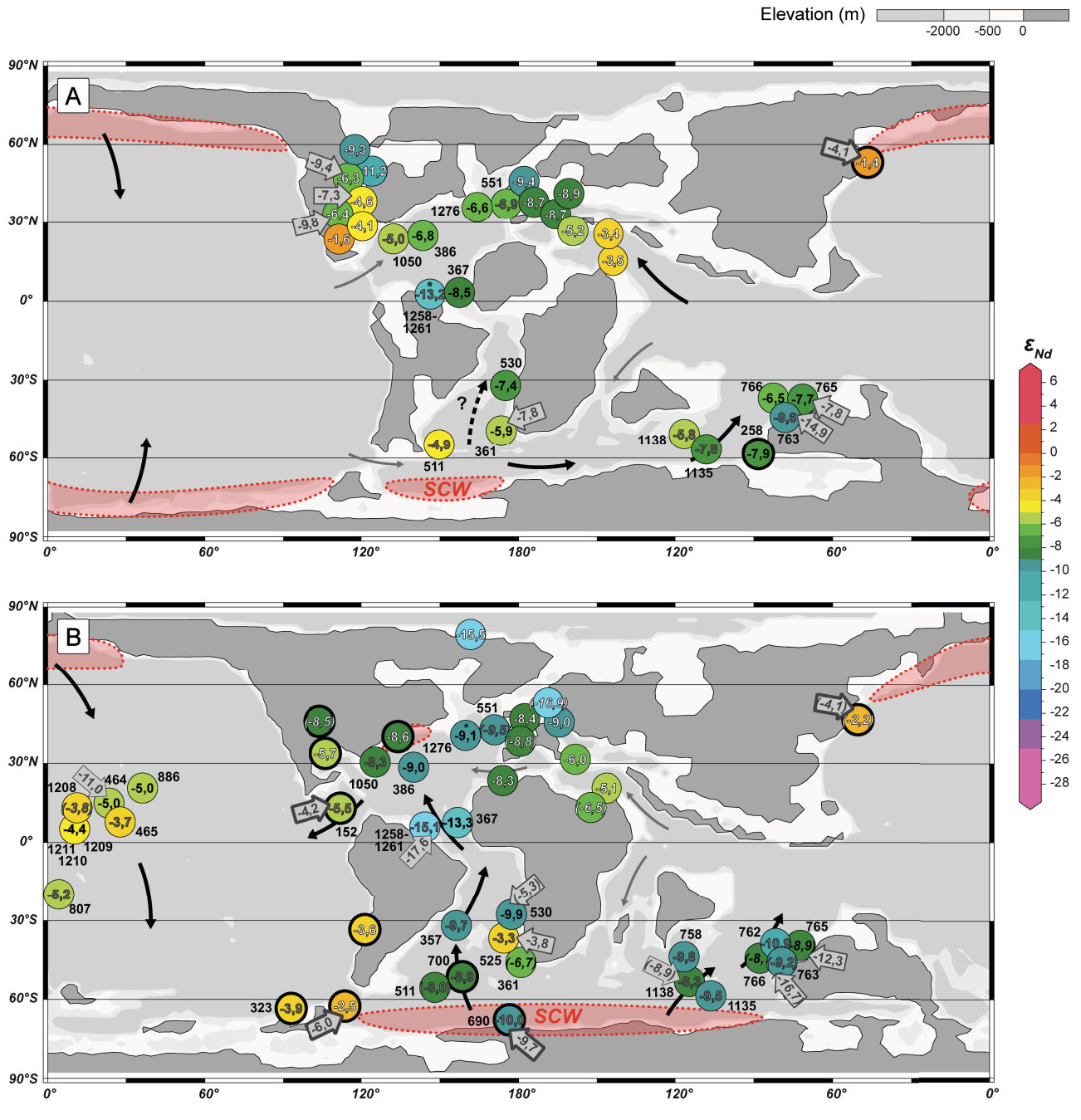


Figure 5.1. Moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques disponibles dans la littérature (cercles noirs fins) et des sites océaniques de cette thèse (cercles noirs épais) pour (A) l'intervalle Cénomanien-Turonien et (B) le Maastrichtien. Positions des sites pour ~95 et ~70 Ma d'après les reconstructions paléogéographiques de Sewall et al. (2007). Le détail des calculs des valeurs moyennes figure dans l'Annexe 8. Les moyennes des sites néritiques sont en blanc, celles des sites intermédiaires (paléo-profondeurs comprises entre 500 et 2000 m) sont en gris, et celles des sites profonds (> 2000 m) sont en noir. Les valeurs en italique correspondent aux moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ du Campanien pour les sites n'ayant aucune donnée dans l'intervalle Cénomanien-Turonien ou le Maastrichtien. Les flèches en gris clair indiquent les moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des échantillons de fraction déritique. Les flèches fines grises et noires indiquent respectivement les courants intermédiaires et profonds, d'après les résultats des simulations numériques de cette étude.

de cette zone, montrent des valeurs équivalentes à celles des eaux intermédiaires et profondes enregistrées par les sites de l'ouest de l'Atlantique nord pour le Maastrichtien (de ~-9 à -8 unités- ϵ) (Fig. 5.1). Le modèle

indique cependant que cette zone de plongée ne produirait que des eaux intermédiaires, et ne devrait pas affecter significativement la circulation profonde dans le nord de l'Atlantique.

La région de Demerara Rise avait également été proposée comme une zone de convection au sud de l'Atlantique nord, avec les eaux très peu radiogéniques (~ 15 unités- ϵ) de la « *Demerara Bottom Water* » (DBW) se propageant par intermittence jusqu'à des profondeurs abyssales dans l'Atlantique central durant le Crétacé supérieur (MacLeod et al., 2008 ; Jiménez Berrocoso et al., 2010 ; MacLeod et al., 2011 ; Martin et al., 2012). Ces auteurs ont proposé un excès d'évaporation des eaux des mers épicontinentales des bassins brésiliens, formant des eaux hypersalines, comme mécanisme responsable de la plongée de ces eaux. Cependant, notre modèle montre un bilan précipitation-évaporation positif dans la région de Demerara Rise (Y. Donnadieu, *comm. pers.*), aussi les simulations ne montrent-elles aucune cellule de convection à cet endroit (Fig. 5.1). Dans ce secteur équatorial humide, il paraît donc peu probable que les eaux de surface, chaudes et peu salines, soient suffisamment denses pour plonger, et le modèle ne plaide pas en faveur des hypothèses de production d'eaux profondes dans la zone de Demerara Rise. Cela confirmerait en outre le relatif confinement des eaux de cette région, proche du continent et certainement fortement influencée par les apports détritiques très peu radiogéniques du craton guyanais, expliquant le caractère très singulier des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ de cette région comparées à celles des autres sites de l'Atlantique (Fig. 5.1).

Il convient toutefois de rester prudent quant aux résultats de ces simulations, car les modèles numériques sont fortement dépendants de la paléogéographie choisie. Les effets de seuil liés à la configuration des différents passages océaniques n'ont pas tous été testés, notamment en ce qui concerne la profondeur du Passage des Caraïbes, qui pourrait avoir un effet important sur la circulation océanique entre le Pacifique et l'Atlantique (Yang et al., 2013). Ce dernier point fera l'objet de futurs tests de sensibilité dans les mois à venir.

2.2. Variations du signal isotopique, changements de circulation océanique et évolution climatique

L'apparente co-variation entre les tendances générales de l' $\epsilon_{Nd(t)}$ et du $\delta^{18}O$ dans les différents bassins océaniques (excepté le Pacifique) durant le Crétacé supérieur, avec une diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ en parallèle d'une augmentation du $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques, a été interprétée comme résultant de l'influence du climat sur la circulation océanique (Fig. 5.2). En effet, Robinson et al. (2010) ont suggéré que le refroidissement à long terme aurait pu favoriser l'initiation ou l'intensification de la production d'eaux profondes dans le sud de l'Atlantique ou du secteur indien, influencées par des apports peu radiogéniques, et que la baisse générale des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ dans l'Atlantique et l'océan Austral serait liée à la propagation de ces eaux profondes peu radiogéniques.

Concernant nos simulations numériques, les résultats pour 90 Ma montrent que la cellule dans le sud de l'Atlantique est mineure, et la majorité des eaux baignant l'Atlantique sud et le proto-océan Indien provient de la cellule de convection du sud du Pacifique. Pour 70 Ma, avec la fermeture du passage de Drake

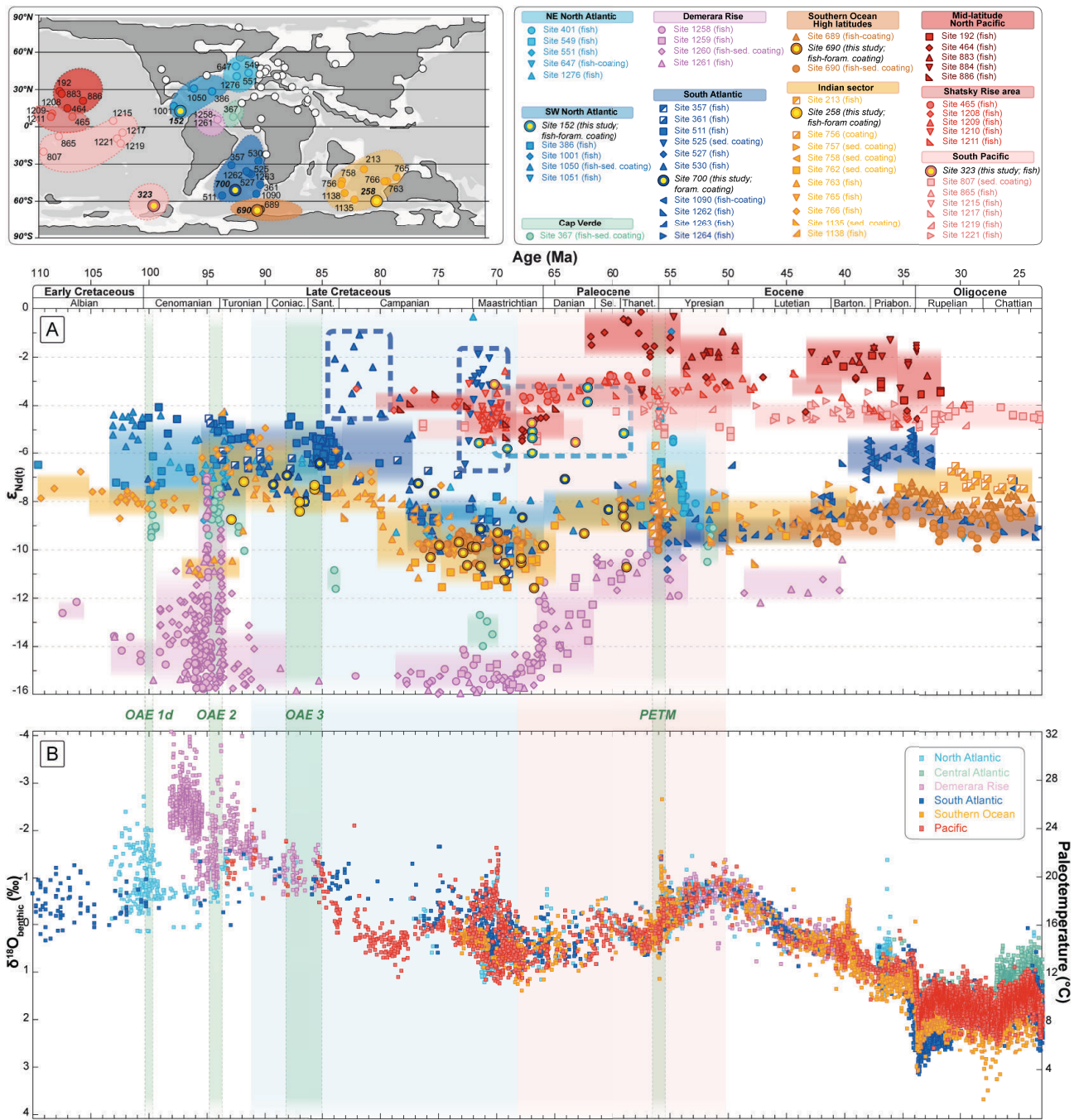


Figure 5.2. (A) Valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd(t)}}$ des sites océaniques de la littérature et de la thèse (remplissage jaune) durant le Crétacé et le début du Paléogène. Positions des sites pour ~70 Ma d'après la paléogéographie de Sewall et al. (2007). Les données de la littérature sont reportées en détail dans l'Annexe 6. (B) Compilation des données de $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques et paléo-températures pour le Mésozoïque et le début du Paléogène. La base de données est reportée intégralement dans l'Annexe 10. Sur les deux graphes, les plages bleu clair et rose matérialisent respectivement le refroidissement du Crétacé supérieur et le réchauffement du Paléogène inférieur, et les plages vertes mettent en évidence les événements anoxiques et le PETM.

et l'ouverture de l'Atlantique équatoriale, la cellule du sud du Pacifique disparaît au profit de celle de l'océan Austral (Fig. 5.2). Les gammes et l'évolution des valeurs d' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ des différents sites de l'Atlantique sud et du secteur indien sont comparables, suggérant une masse d'eau commune durant tout le Crétacé supérieur (Fig. 5.2). Au vu de ces observations, nous proposons que la tendance décroissante des valeurs d' $\varepsilon_{\text{Nd}(t)}$ refléterait

par conséquent un arrêt des apports en eaux intermédiaires et profondes du Pacifique dans l'Atlantique sud entre 90 et 70 Ma, pouvant être également couplée à une diminution des apports radiogéniques dans cette région liée à l'ennoiment de plateaux et de rides volcaniques durant le Crétacé supérieur (Murphy & Thomas, 2013). Les simulations numériques révèlent que la circulation océanique n'est quasiment pas impactée par le niveau de CO₂ atmosphérique imposé, du moins dans la gamme testée (x2, x4 ou x8 le taux pré-industriel). Ces éléments suggèrent que le refroidissement n'est pas le moteur des changements de circulation océanique observés.

Toutefois, la compilation des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ réalisée dans le cadre de cette thèse met également en évidence une augmentation des valeurs à partir de la fin du Maastrichtien dans tous les bassins océaniques, en parallèle du réchauffement climatique du début du Paléogène. Des simulations supplémentaires sont nécessaires pour vérifier l'impact respectif d'un réchauffement et de l'évolution de la paléogéographie sur la circulation océanique entre la fin du Crétacé et le début de l'Eocène. Toutefois, si de la même manière qu'entre le milieu et la fin du Crétacé, la circulation océanique profonde ne dépend que peu de l'évolution des paléo-températures, d'autres processus doivent tout de même relier l'évolution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et le $\delta^{18}O$ sur le long terme. Il pourrait s'agir d'une co-variation entre le climat et la tectonique, dont on retrouve la trace dans les signatures d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et de $\delta^{18}O$, expliquant une évolution conjointe de la circulation océanique et des températures sans pour autant qu'il y ait un lien de cause à effet entre les deux. Par exemple, des changements dans la distribution des continents et dans la configuration des bassins océaniques pourraient à la fois provoquer des changements de circulation océanique et des changements climatiques via des modifications dans l'altération continentale, processus de piégeage de CO₂ atmosphérique. De plus, des changements dans la circulation océanique globale sont susceptibles d'avoir un impact sur la distribution des précipitations et sur la répartition des températures de surface via des modifications du transfert de chaleur entre l'équateur et les pôles. Pour le Crétacé supérieur, la baisse des températures pourrait être liée à l'approfondissement de l'Atlantique central et à la propagation de la SCW vers le nord, à la subsidence des rides et des plateaux volcaniques, et aux changements dans l'altération continentale. Notamment, la subsidence du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge et du Plateau de Kerguelen durant le Crétacé supérieur pourrait participer à la fois à la diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des eaux dans le sud de l'Atlantique et dans le proto-océan Indien, du fait de la diminution des apports radiogéniques (Murphy & Thomas, 2013), ainsi qu'à une baisse des températures du fait de la diminution de l'activité volcanique et du relargage direct de CO₂ dans l'atmosphère. Mais pour explorer plus en avant ces mécanismes, il serait nécessaire d'utiliser des modèles climatiques et géochimiques en couplages.

Durant le réchauffement climatique du Paléocène, on observe une augmentation des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ entre la fin du Maastrichtien et le début du Paléocène dans l'ensemble des bassins océaniques. Cette augmentation est très prononcée dans le nord du Pacifique, un peu moins au niveau des sites proches de l'équateur, et encore moins au niveau des sites plus au sud, lesquels montrent une amplitude comparable à l'évolution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites de l'Atlantique et du secteur indien (Figure 5.2). Cette coévolution

entre $\epsilon_{Nd(t)}$ et $\delta^{18}O$ a été commentée par Thomas (2004) pour le Pacifique central seulement, et interprétée comme une réponse de la circulation océanique au réchauffement du début du Paléogène, avec une évolution entre une plongée des eaux dans le Pacifique sud au Maastrichtien et une plongée des eaux dans le Pacifique nord à l'Eocène. Selon Thomas (2004), les eaux produites dans le nord du Pacifique seraient plus radiogéniques que celles produites dans le sud du Pacifique. A l'inverse, Hague et al. (2012) font l'hypothèse d'un plongement des eaux à la fois dans le nord et le sud du Pacifique à la fin du Crétacé supérieur et durant le Paléocène. Enfin, pour Frank et al. (2005), les eaux intermédiaires peu radiogéniques provenant de l'océan Austral sont au contraire remplacées par les eaux plus radiogéniques du Pacifique nord durant le refroidissement climatique de la fin du Crétacé. Les résultats de ce travail de thèse vont à l'encontre de ces propositions. En effet, les résultats de modélisation indiquent une convection des eaux à la fois aux hautes latitudes nord et aux hautes latitudes sud du Pacifique pour 95 Ma, puis une disparition de la cellule sud pour 70 Ma, avec les eaux profondes produites dans le nord du Pacifique qui se déplacent en profondeur jusqu'au sud du Pacifique au Maastrichtien. D'autre part, les nouvelles données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ ne sont pas en faveur d'une nette différence entre la signature des eaux du nord et du sud du Pacifique pour le Maastrichtien. Si les valeurs du site néritique d'Hokkaidō indiquent que les eaux de surface du nord et du nord-ouest du Pacifique sont très radiogéniques, comme on le supposait auparavant, les valeurs du site océanique 323 sont tout aussi radiogéniques que celles des sites du Pacifique central pour le Maastrichtien (-5/-3 unités- ϵ) (Fig. 5.1).

Il est intéressant de remarquer que cette augmentation des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ dans le Pacifique est plus importante vers le nord du Pacifique, par rapport à l'équateur (Figure 5.2). Durant la fin du Crétacé et le début du Cénozoïque, le nord du Pacifique est marqué par l'accrétion de nombreuses « terranes » et la mise en place d'arcs volcaniques, aussi la formation de la région du détroit de Béring reste complexe (Dumitru et al., 1995 ; Mackey et al., 1997 ; Harbert et al., 2001). Sur la marge nord-est de la Russie se développe un volcanisme d'arc insulaire entre la fin du Campanien et le Paléocène, avant collision avec la plaque eurasiennne vers ~50 Ma pour former la « super-terranne » d'Olyutorsky. En parallèle, la terrane de Wrangellia entre en collision avec le sud de l'Alaska durant le Crétacé, puis un arc volcanique continental se met en place entre ~85 et 60 Ma (Trop, 2008). Ces événements ont peut-être conduit à la fois à une augmentation de la quantité de matériel radiogénique mis à l'érosion dans le nord du Pacifique, et à un dégazage important de CO_2 dans l'atmosphère. Les eaux de surface dans cette région de formation d'eaux profondes deviendraient alors plus radiogéniques, et pourraient exporter ce signal dans les eaux profondes qui circulent du nord vers le sud du Pacifique, et dans une moindre mesure jusque dans les autres bassins océaniques. L'éloignement par rapport à la source provoquerait la diminution du signal, ce qui expliquerait que le reste du Pacifique ainsi que les autres bassins enregistrent une augmentation des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ plus modérée (Figure 5.2). La hausse des concentrations atmosphériques en CO_2 se traduirait quant à elles par une augmentation de la température, en parallèle de la tendance des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$.

Par ailleurs, les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ de certains sites océaniques enregistrent de brèves excursions positives, durant des intervalles de temps remarquables, bien qu'ils soient également le résultat d'un sur-

échantillonnage sur un intervalle de temps réduit (Thomas et al., 2003). Ces excursions sont différentes de celles liées à des phénomènes locaux d'apports en matériel volcanique dans la colonne d'eau, déconnectés les uns des autres dans le temps et dans l'espace, comme pour les sites 530 ou 525 (Robinson et al., 2010 ; Murphy & Thomas, 2013). Elles sont observées dans différentes localités, éloignées les unes des autres, pour un même intervalle de temps correspondant soit à l'OAE2, soit au PETM (Figure 5.2). Dans le cas de l'OAE2, l'excursion du signal d' $\epsilon_{Nd(t)}$ pourrait également être lié au LIP des Caraïbes, au relargage de Nd par les dorsales sous l'effet des conditions anoxiques, ou encore un brusque changement des courants océaniques (MacLeod et al., 2008 ; Robinson et al., 2010 ; Martin et al., 2012 ; Zheng et al., 2013). Concernant le PETM, l'excursion positive de l' $\epsilon_{Nd(t)}$ ne serait pas liée à un changement de circulation océanique, mais plutôt à des modifications dans les apports en Nd dans les océans (Scher & Martin, 2001 ; Thomas et al., 2003). Les hautes fréquences des variations des signaux d' $\epsilon_{Nd(t)}$ ne seraient donc pas non plus en faveur de l'influence des températures sur la circulation océanique, mais elles seraient plutôt la conséquence de changements dans la nature des apports continentaux et des sources de Nd dans les océans.

En conclusion, les résultats des simulations conduites pour le milieu et la fin du Crétacé suggèrent que des changements de CO_2 atmosphériques n'auraient pas d'impact significatif sur la circulation océanique, et le processus à l'origine des changements de circulation océanique observés concernerait plutôt les changements géodynamiques. La tectonique, en influençant la paléogéographie ainsi que la nature des roches à l'érosion, modifierait alors de manière plus ou moins indirecte les températures ainsi que le signal d' $\epsilon_{Nd(t)}$ transporté dans les océans. Mais l'impact de la circulation océanique sur l'évolution des températures et le climat durant le Crétacé supérieur reste encore à définir. Un couplage entre FOAM et un modèle géochimique devrait permettre de déterminer l'influence des changements de circulation océanique et atmosphérique sur la distribution des précipitations, le taux d'altération et les teneurs en CO_2 . En outre, des études supplémentaires sont nécessaires concernant le rôle de la bathymétrie des passages et des seuils océaniques, notamment le Passage des Caraïbes et le système de Rio Grande Rise-Walvis Ridge, afin de tester leurs impacts sur la circulation océanique, du fait de la sensibilité des simulations numériques à ces effets de paléogéographie (Yang et al., 2013).

Résumé de la Partie 5

- ▶ L'utilisation d'un modèle climatique a permis de déterminer l'influence des changements paléogéographiques et de la concentration en CO₂ atmosphérique sur la circulation océanique entre la transition Cénomanién-Turonien (95 Ma) et le Maastrichtien (70 Ma). Les résultats ont été comparés à la compilation des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ disponibles pour le Crétacé et à nos nouvelles données.
 - ▶ Entre 95 et 70 Ma, le Pacifique est marqué par la disparition d'une zone de convection aux hautes latitudes sud, tandis qu'une autre zone de convection se maintient aux hautes latitudes nord. En parallèle, la production d'eaux profondes s'intensifie dans l'Océan austral. La propagation des eaux profondes et intermédiaires du Pacifique dans les bassins de l'Atlantique est interrompue, sous l'effet de la fermeture du Passage de Drake et de l'inversion de la direction des courants dans le Passage des Caraïbes. L'ouverture de l'Atlantique équatorial permet la remontée de la SCW dans l'Atlantique du Nord. Ces modifications de la paléogéographie et de la configuration de la circulation océanique profonde expliqueraient l'évolution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ dans les différents bassins océaniques.
 - ▶ La compilation des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et de $\delta^{18}O$ pour le Crétacé supérieur et le Paléogène a fait apparaître une similarité entre l'évolution sur le long terme du signal d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et des températures. Contrairement aux interprétations antérieures faisant appel à l'influence du climat sur la circulation océanique, ou au rôle des changements de la circulation océanique sur le climat, nous proposons que cette co-variation reflète les conséquences de l'évolution de la géodynamique, à la fois sur la circulation océanique et sur les températures. Les changements tectoniques modifient la géométrie des bassins de même que les terrains à l'érosion, provoquant des changements dans la circulation profonde en parallèle des changements de températures et des exportations de Nd dans les océans.
 - ▶ Le rôle des changements de la circulation océanique profonde sur l'évolution climatique du Crétacé supérieur reste encore à explorer.
-

Conclusions – Perspectives

Conclusions – Perspectives

Ce travail avait pour objectif une meilleure appréciation de la dynamique des courants océaniques profonds durant le Crétacé à l'aide des isotopes du néodyme. La mesure de la composition isotopique conservée dans les archives sédimentaires permet de tracer la circulation des masses d'eaux anciennes. L'acquisition de nouvelles données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et la compilation des données de la littérature ont permis dans un premier temps l'élaboration d'hypothèses de paléo-circulation. Leur pertinence a ensuite été évaluée en les comparant aux résultats d'un modèle de circulation générale.

Le premier volet s'est attaché à la compilation des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ disponibles pour le Crétacé et le Paléogène dans la littérature d'une part, et à l'augmentation de la couverture spatiale et temporelle des données existantes d'autre part, encore insuffisante pour une interprétation sans équivoque en terme de circulation océanique. Les sites néritiques et océaniques sélectionnés pour ce travail ont été choisis préférentiellement à proximité des zones potentielles de production d'eau profonde, des passages entre les différents bassins océaniques, et dans des régions n'ayant pas encore fait l'objet d'études pour le Crétacé. L'objectif était également d'essayer de relier les données océaniques et les données néritiques, une étape essentielle pour l'élaboration d'hypothèses de paléo-circulation.

Les résultats de l'analyse des sédiments d'Hokkaidō ont permis de déterminer pour la première fois la signature des eaux de surface sur la marge nord-ouest du Pacifique, et indiquent que les eaux de surface de ce secteur étaient caractérisées par des valeurs très radiogéniques durant le Crétacé supérieur. L'étude d'autres sites sur le pourtour sud-est du Pacifique, un site néritique chilien et le site DSDP profond 323 à proximité de l'Antarctique, indique également des signatures très radiogéniques à la fois des eaux de surface et des eaux intermédiaires à profondes durant la fin du Crétacé supérieur et le début du Paléocène. Bien que des analyses supplémentaires sur d'autres sites soient nécessaires, ces résultats suggèrent que les eaux radiogéniques profondes du Pacifique sud, dans la même gamme de valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ que les eaux du Pacifique nord durant la fin du Crétacé, pourraient provenir du nord. La comparaison entre les valeurs publiées pour le Crétacé et le Pacifique moderne suggère que les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ élevées du Pacifique central pourraient également être liées à la plongée des eaux dans le nord du Pacifique, tandis que des eaux profondes en provenance de l'océan Austral n'apporteraient qu'une faible contribution. Les autres sites néritiques étudiés durant ce travail n'ont pas contribué à l'élaboration d'autres hypothèses de paléo-circulation, mais ont néanmoins permis d'apporter de nouvelles données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ pour le Crétacé supérieur.

D'autres sites océaniques ont également été sélectionnés dans des secteurs stratégiques de l'hémisphère sud et à proximité des zones de passage entre les différents bassins océaniques, avec pour objectif une meilleure compréhension de la circulation intermédiaire à profonde durant le Crétacé supérieur. La comparaison entre ces nouvelles données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ et celles disponibles dans la littérature suggèrent que les eaux intermédiaires et profondes de l'Atlantique sud et du secteur indien de l'océan Austral auraient été en

communication au moins depuis le Turonien, alors que ces bassins avaient été considérés par certains auteurs comme relativement isolés jusqu'au début du Campanien (Robinson et al., 2010 ; Murphy & Thomas, 2013). Durant l'intervalle Cénomanién-Turonien, la similarité des nouvelles données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ de part et d'autres du système Rio Grande Rise-Walvis Ridge suggère que les eaux baignant le fond de l'océan Austral auraient pu se répandre dans l'ensemble de l'Atlantique sud, mais cela reste incertain. En revanche, les données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ venant de la compilation réalisée durant cette thèse sont en faveur d'une intensification de la production d'eaux profondes dans le sud de l'Atlantique, et d'une propagation de ces eaux de la « *Southern Component Water* » (SCW) jusque dans l'Atlantique Nord à partir du Campanien suite à l'ouverture du passage de l'Atlantique équatorial (Robinson et al., 2012 ; Murphy & Thomas, 2013). Cette étude a également fourni les premières données pour le Passage des Caraïbes durant le Crétacé, et suggère une circulation d'est en ouest entre l'Atlantique nord et le Pacifique durant le Maastrichtien.

Dans le second volet de ce travail, les hypothèses reposant sur les variations et les similitudes entre les valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ ont été confrontées aux résultats des simulations numériques. L'utilisation d'un modèle climatique couplé atmosphère-océan permet de tester l'influence des changements de la paléogéographie et des concentrations en CO_2 atmosphérique sur la circulation océanique entre la transition Cénomanién-Turonien (95 Ma) et le Maastrichtien (70 Ma). Pour les simulations à 95 Ma, le Pacifique présente des zones de formation d'eaux profondes à la fois aux hautes latitudes nord et sud. Une zone de convection est aussi présente dans le secteur atlantique de l'océan Austral, au niveau de l'actuelle mer de Weddell, mais reste très réduite par rapport aux deux cellules du Pacifique. La cellule du Pacifique sud alimenterait largement la masse d'eau commune baignant les bassins austraux, confirmant le rôle prépondérant du Pacifique dans les hautes valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ de ces bassins. Pour 70 Ma, le Pacifique est marqué par la disparition de la zone de convection dans le sud, tandis que l'autre cellule se maintient au nord, en accord avec une possible propagation d'eaux profondes radiogéniques produite dans le nord du Pacifique vers le sud, enregistrée par les hautes valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites du Pacifique central et sud. Dans le même temps, la production d'eaux profondes s'intensifie dans le secteur atlantique et indien de l'Océan austral, et est à l'origine de la SCW et de sa propagation dans les bassins austraux. Les simulations montrent qu'entre 95 et 70 Ma, les modifications de la paléogéographie modifient drastiquement la configuration de la circulation océanique profonde entre les bassins océaniques. Dans l'Atlantique sud, l'apport en eaux du Pacifique est interrompu sous les effets conjugués de l'arrêt de la cellule de convection dans le Pacifique sud et de la fermeture du Passage de Drake. Cette interruption des apports en eaux radiogéniques en provenance du Pacifique dans l'Atlantique sud et l'océan Austral pourrait expliquer la diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ constatée dans ces bassins. Dans l'Atlantique nord, l'inversion de la direction des courants dans le Passage des Caraïbes entre les simulations à 95Ma et à 70Ma montre également un arrêt des apports d'eaux intermédiaires et profondes du Pacifique. L'approfondissement du passage de l'Atlantique central dans les paléogéographies utilisées entre 95Ma et 70Ma permet la remontée de la SCW dans l'Atlantique du Nord dans les simulations.

La baisse générale des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ durant le Crétacé supérieur avait été interprétée (1) comme le résultat de la mise en place ou de l'intensification de la SCW (Robinson et al., 2010 ; Robinson et Vance, 2013), (2) de la baisse des apports radiogéniques des plateaux et des rides volcaniques dans l'océan Austral couplé à une diminution des apports d'eaux de surface du Pacifique à travers le Passage de Drake (Murphy & Thomas, 2013), ou (3) de l'initiation de la production d'eaux profondes dans le nord de l'Atlantique. Les résultats de ce travail ne montrent pas de production d'eaux profondes dans le nord de l'Atlantique, à l'exception d'une cellule de convection mineure au niveau de la côte ouest de l'Amérique du nord produisant des eaux intermédiaires au Maastrichtien. Nos résultats sont en revanche en accord avec une intensification de la production d'eaux profondes dans le sud de l'Atlantique et l'océan Indien entre le milieu et la fin du Crétacé, et suggèrent l'arrêt de la production d'eaux profondes dans le sud du Pacifique comme mécanisme supplémentaire permettant la baisse des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ dans ces bassins. Ces modifications de la circulation océanique auraient pour moteur principal le changement de configuration des continents se produisant entre le milieu et la fin du Crétacé, tandis que le rôle du refroidissement resterait mineur. En plus de cette diminution d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ des eaux profondes dans les différents bassins océaniques de l'Atlantique et de l'océan indien, concomitante au refroidissement climatique du Crétacé supérieur, la compilation des données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ et les nouvelles valeurs de cette étude mettent en évidence une augmentation des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ des eaux profondes à partir de la fin du Maastrichtien et durant le Paléocène, concomitante à une augmentation des températures. Ces observations mettent ainsi en évidence une similarité entre l'évolution sur le long terme du signal d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ et des paléo-températures. Nous proposons ici que l'analogie entre les tendances des températures et des isotopes du néodyme est principalement liée à l'évolution de la paléogéographie. Les changements tectoniques structurent la géométrie des bassins et les terrains à l'érosion, modifiant la circulation océanique profonde et la signature isotopique continentale exportée dans les océans, ainsi que le climat.

Il convient cependant de rester prudent concernant ces conclusions. La modélisation réalisée dans le cadre de ce travail s'est appuyée sur les reconstructions paléogéographiques de Sewall et al. (2007), et il serait intéressant de réaliser des tests de sensibilité sur les seuils océaniques entre les bassins, tel que l'impact de la profondeur du passage des Caraïbes, afin d'explorer leur impact sur la circulation profonde simulée par le modèle. Enfin, si les températures ne semblent pas influencer la circulation océanique profonde, le rôle des changements de la circulation océanique sur l'évolution climatique du Crétacé supérieur reste encore à explorer.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A -

- Abouchami, W., Goldstein, S.L., 1995. A lead isotopic study of circum-Antarctic manganese nodules. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 1809–1820.
- Abouchami, W., Goldstein, S.L., Galer, S.J.G., Eisenhauer, A., Mangini, A., 1997. Secular changes of lead and neodymium in central Pacific seawater recorded by a Fe-Mn crust. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 3957–3974.
- Albarède, F., Goldstein, S.L., 1992. World map of Nd isotopes in seafloor ferromanganese deposits. *Geology* 20, 761–763.
- Albarède, F., Goldstein, S.L., Dautel, D., 1997. The neodymium isotopic composition of manganese nodules from the Southern and Indian oceans, the global oceanic neodymium budget, and their bearing on deep ocean circulation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 1277–1291.
- Ali, J.R., Aitchison, J.C., 2009. Kerguelen Plateau and the Late Cretaceous southern-continent bioconnection hypothesis: tales from a topographical ocean. *Journal of Biogeography* 36, 1778–1784.
- Amakawa, H., Alibo, D.S., Nozaki, Y., 2000. Nd isotopic composition and REE pattern in the surface waters of the eastern Indian Ocean and its adjacent seas. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 64, 1715–1727.
- Amakawa, H., Alibo, D.S., Nozaki, Y., 2004a. Nd concentration and isotopic composition distributions in surface waters of Northwest Pacific Ocean and its adjacent seas. *Geochemical Journal* 38, 493–504.
- Amakawa, H., Nozaki, Y., Alibo, D.S., Zhang, J., Fukugawa, K., Nagai, H., 2004b. Neodymium isotopic variations in Northwest Pacific waters. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 715–727.
- Amakawa, H., Sasaki, K., Ebihara, M., 2009. Nd isotopic composition in the central North Pacific. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, 4705–4719.
- Armstrong, H.A., Pearson, D.G., Griselin, M., 2001. Thermal effects on rare earth element and strontium isotope chemistry in single conodont elements. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65, 435–441.
- Arraes-Mescoff, R., Roy-Barman, M., Coppola, L., Souhaut, M., Tachikawa, K., Jeandel, C., Sempere, R., Yoro, C., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Marine Chemistry* 73, 1–19.
- Arsouze, T., Dutay, J.C., Lacan, F., Jeandel, C., 2009. Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical-biogeochemical model. *Biogeosciences* 6, 2829–2846.
- Axelsson, M.D., Rodushkin, I., Ingri, J., Ohlander, B., 2002. Multielemental analysis of Mn-Fe nodules by ICP-MS: optimisation of analytical method. *Analyst* 127, 76–82.

- B -

- Barker, P. F., 1983. Tectonic evolution and subsidence history of the Rio Grande Rise. In : P. F. Barker, R. L. Carlson, D. A. Johnson (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, vol. 72, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C., 953–976.
- Barrat, J.A., Keller, F., Amosse, J., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., Hirata, T., 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards Newsletter* 20, 133–139.
- Barrera, E., 1994. Global environmental changes preceding the Cretaceous-Tertiary boundary: early-late Maastrichtian transition. *Geology* 22, 877–880.
- Barrera, E., Savin, S.M., Thomas, E., Jones, C.E., 1997. Evidence for thermohaline-circulation reversals controlled by sea-level change in the latest Cretaceous. *Geology* 25, 715–718.
- Barron, E.J., 1983. A warm, equable Cretaceous – The nature of the problem. *Earth-Science Reviews* 19, 305–338.

- Barron, E.J., Fawcett, P.J., Peterson, W.H., Pollard, D., Thompson, S.L., 1995. A simulation of mid-Cretaceous climate. *Paleoceanography* 10, 953–962.
- Basak, C., Martin, E.E., Kamenov, G.D., 2011. Seawater Pb isotopes extracted from Cenozoic marine sediments. *Chemical Geology* 286, 94–108.
- Bau, M., Koschinsky, A., 2006. Hafnium and neodymium isotopes in seawater and in ferromanganese crusts: The "element perspective". *Earth and Planetary Science Letters* 241, 952–961.
- Bau, M., Tepe, N., Mohwinkel, D., 2013. Siderophore-promoted transfer of rare earth elements and iron from volcanic ash into glacial meltwater, river and ocean water. *Earth and Planetary Science Letters* 364, 30–36.
- Bauer, J., Marzouk, A.M., Steuber, T., Kuss, J., 2001. Lithostratigraphy and biostratigraphy of the Cenomanian-Santonian strata of Sinai, Egypt. *Cretaceous Research* 22, 497–526.
- Bayon, G., Barrat, J.A., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., Revillon, S., 2009. Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion (vol 33, pg 51, 2008). *Geostandards and Geoanalytical Research* 33, 133–133.
- Bayon, G., Birot, D., Ruffine, L., Caprais, J.C., Ponzevera, E., Bollinger, C., Donval, J.P., Charlou, J.L., Voisset, M., Grimaud, S., 2011. Evidence for intense REE scavenging at cold seeps from the Niger Delta margin. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 443–452.
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chemical Geology* 187, 179–199.
- Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R.W., Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. *Earth and Planetary Science Letters* 224, 477–492.
- Belka, Z., 1993. Thermal and burial history of the Cracow-Silesia region (southern Poland) assessed by conodont CAL analysis. *Tectonophysics* 227, 161–190.
- Bernat, M., 1975. Les isotopes de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environnement marin. *Cahiers ORSTOM, Série Géologie* 7 (1), 65–83.
- Bertram, C.J., Elderfield, H., 1993. The geochemical balance of the rare-earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 1957–1986.
- Bice, K.L., Birgel, D., Meyers, P.A., Dahl, K.A., Hinrichs, K.U., Norris, R.D., 2006. A multiple proxy and model study of Cretaceous upper ocean temperatures and atmospheric CO₂ concentrations. *Paleoceanography* 21.
- Bice, K.L., Marotzke, J., 2001. Numerical evidence against reversed thermohaline circulation in the warm Paleocene/Eocene ocean. *Journal of Geophysical Research - Oceans* 106, 11529–11542.
- Bice, K.L., Norris, R.D., 2002. Possible atmospheric CO₂ extremes of the Middle Cretaceous (late Albian-Turonian). *Paleoceanography* 17.
- Blakey, R., 2009. Global Plate Tectonics and Paleogeography, Northern Arizona University. URL: <http://jan.ucc.nau.edu/rcb7/index.html>.
- Bomou, B., Adatte, T., De Kaenel, E., Spangenberg, J., Gertsch, B., Föllmi, K.B., 2013. Is the Coniacian-Santonian OAE3 a real and global anoxic event ? Insights from Spain, Texas and Egypt. *Geophysical Research Abstracts* 15, EGU2013–9898.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J., 2008. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* 273, 48–57.
- Bowman, V.C., Francis, J.E., Riding, J.B., 2013. Late Cretaceous winter sea ice in Antarctica? *Geology* 41, 1227–1230.
- Boyle, E.A., 1981. Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 11–35.
- Boyle, E.A., Keigwin, L.D., 1985. Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215,000 years – Changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth and Planetary Science Letters* 76, 135–150.

- Brady, E.C., DeConto, R.M., Thompson, S.L., 1998. Deep water formation and poleward ocean heat transport in the warm climate extreme of the Cretaceous (80 Ma). *Geophysical Research Letters* 25, 4205–4208.
- Brass, G.W., Southam, J.R., Peterson, W.H., 1982. Warm saline bottom water in the ancient ocean. *Nature* 296, 620–623.
- Broecker, W.S., 1997. Will our future ride into the greenhouse be a smooth one? *GSA Today* 7 (5), 1–7.
- Broecker, W.S., 1998. Paleocean circulation during the last deglaciation: A bipolar seesaw? *Paleoceanography* 13, 119–121.
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1982. *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University. Eldigio Press, Palisades, New-York, 690 pp.
- Buchs, D.M., Arculus, R.J., Baumgartner, P.O., Baumgartner-Mora, C., Ulianov, A., 2010. Late Cretaceous arc development on the SW margin of the Caribbean Plate: Insights from the Golfo, Costa Rica, and Azuero, Panama, complexes. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11.
- Burton, K.W., Ling, H.F., O’Nions, R.K., 1997. Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic. *Nature* 386, 382–385.
- Burton, K.W., Vance, D., 2000. Glacial-interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 176, 425–441.
- Byrne, R.H., Kim, K.H., 1990. Rare-earth element scavenging in seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 2645–2656.

- C -

- Caldwell, W.G.E., Kauffman, E.G., 1993. Evolution of the Western Interior Basin. *Geological Association of Canada Special Paper* 39, 680.
- Cantrell, K.J., Byrne, R.H., 1987. Rare-earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 51, 597–605.
- Carlson, S.J., 1990. Vertebrate dental structures. In: Carter, J.G. (Eds.), *Skeletal Biomineralization, Patterns, Processes and Evolutionary Trends*. Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., 531–556.
- Carter, P., Vance, D., Hillenbrand, C.D., Smith, J.A., Shoosmith, D.R., 2012. The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 79, 41–59.
- Chaboureaud, A.C., Guillocheau, F., Robin, C., Rohais, S., Moulin, M., Aslanian, D., 2013. Paleogeographic evolution of the central segment of the South Atlantic during Early Cretaceous times: Paleotopographic and geodynamic implications. *Tectonophysics* 604, 191–223.
- Charbonnier, G., 2010. Signification de la signature isotopique en néodyme de différents supports en domaine de mer épicontinentale – Implications pour les reconstitutions paléocéanographiques. *Mémoire de Master*, Université de Bourgogne, Dijon, 54 pp.
- Charbonnier, G., Pucéat, E., Bayon, G., Desmares, D., Dera, G., Durlet, C., Deconinck, J.F., Amedro, F., Gourlan, A.T., Pellenard, P., Bomou, B., 2012. Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on epicontinental seas: Testing the potential of Fe-Mn oxyhydroxide coatings on foraminifera tests for deep-time investigations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 99, 39–56.
- Chyi, M.S., Crerar, D.A., Carlson, R.W., Stallard, R.F., 1984. Hydrothermal Mn-deposits of the Franciscan assemblage, II. Isotope and trace-element geochemistry, and implications for hydrothermal convection at spreading centers. *Earth and Planetary Science Letters* 71, 31–45.
- Coffin, M.F., 1992. Emplacement and subsidence of Indian Ocean plateaus and submarine ridges: synthesis of results from scientific drilling in the Indian Ocean. *Geophysical Monograph* 70, American Geophysical Union, 115–125.
- Craggs, H.J., Valdes, P.J., Widdowson, M., 2012. Climate model predictions for the latest Cretaceous: An evaluation using climatically sensitive sediments as proxy indicators. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 315, 12–23.

- Cramer, B.S., Miller, K.G., Barrett, P.J., Wright, J.D., 2011. Late Cretaceous-Neogene trends in deep ocean temperature and continental ice volume: Reconciling records of benthic foraminiferal geochemistry ($\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca) with sea level history. *Journal of Geophysical Research - Oceans* 116, C12023, doi:10.1029/2011JC007255.
- Cramer, B.S., Toggweiler, J.R., Wright, J.D., Katz, M.E., Miller, K.G., 2009. Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. *Paleoceanography* 24, PA4216, doi:10.1029/2008PA001683.
- Cronan, D.S., 1999. *Handbook of marine mineral deposits*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 424 pp.

- D -

- DeConto, R.M., Brady, E.C., Bergengren, J., Hay, W.W., 2000. Late Cretaceous climate, vegetation, and ocean interactions. In: B.T. Huber, K.G. MacLeod, S.L. Wing (Eds.), *Warm Climates in Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, 275–296.
- Deepulal, P.M., Kumar, T.R.G., Sujatha, C.H., 2012. Behaviour of REEs in a tropical estuary and adjacent continental shelf of southwest coast of India: Evidence from anomalies. *Journal of Earth System Science* 121, 1215–1227.
- Depaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters* 3, 249–252.
- Dickson, R.R., Brown, J., 1994. The production of North Atlantic deep-water – Sources, rates, and pathways. *Journal of Geophysical Research - Oceans* 99, 12319–12341.
- Dopieralska, J., 2009. Reconstructing seawater circulation on the Moroccan shelf of Gondwana during the Late Devonian: Evidence from Nd isotope composition of conodonts. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 10.
- Dumitru, T.A., Miller, E.L., Osullivan, P.B., Amato, J.M., Hannula, K.A., Calvert, A.T., Gans, P.B., 1995. Cretaceous to recent extension in the Bering Strait region, Alaska. *Tectonics* 14, 549–563.

- E -

- Edgar, N.T., Saunders, J.B., et al., 1973. Shipboard Scientific Party, site 152. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 35*, Washington (U.S. Government Printing Office), 331–365.
- Ehlert, C., Grasse, P., Frank, M., 2013. Changes in silicate utilisation and upwelling intensity off Peru since the Last Glacial Maximum – Insights from silicon and neodymium isotopes. *Quaternary Science Reviews* 72, 18–35.
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* 325, 105–126.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The rare-earth elements in sea-water. *Nature* 296, 214–219.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C.J., Greaves, M.J., Calvert, S.E., 1981. Rare-earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 45, 513–528.
- Elderfield, H., Pagett, R., 1986. Rare-earth elements in ichthyoliths – Variations with redox conditions and depositional environment. *Science of the Total Environment* 49, 175–197.
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare-earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 82, 280–288.
- Elderfield, H., Upstillgoddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare-earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 971–991.
- Elliot, D.H. and Trautman, T.A. 1982. Lower Tertiary strata on Seymour Island, Antarctic Peninsula. In: C. Craddock (Ed.), *Antarctic Geoscience*, The University of Wisconsin Press, Madison, 287–297.
- Elmore, A.C., Piotrowski, A.M., Wright, J.D., Scrivner, A.E., 2011. Testing the extraction of past seawater Nd isotopic composition from North Atlantic deep sea sediments and foraminifera. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 12.
- Engelbreton, D.C., Kelley, K.P., Cashman, H.J., Richards, M.R., 1992. 180 Million years of subduction. *GSA Today* 2 (5), 93–95.

- Engen, O., Faleide, J.I., Dyreng, T.K., 2008. Opening of the Fram Strait gateway: A review of plate tectonic constraints. *Tectonophysics* 450, 51–69.
- Erbacher, J., Huber, B.T., Norris, R.D., Markey, M., 2001. Increased thermohaline stratification as a possible cause for an ocean anoxic event in the Cretaceous period. *Nature* 409, 325–327.

- F -

- Fischer, A.G., 1984. The two Phanerozoic supercycles. In: Berggren, W.A., Van Couvering, J. (Eds.), *Catastrophes and Earth History*. Princeton Press, Princeton, N.J., 129–150.
- Fluteau, F., Ramstein, G., Besse, J., Guiraud, R., Masse, J.P., 2007. Impacts of palaeogeography and sea level changes on Mid-Cretaceous climate. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 247, 357–381.
- Frakes, L.A., 1979. *Climates throughout geologic time*. Elsevier, New York, N.Y., 310 pp.
- Frakes, L.A., Francis, J.E., Syktus, J.I., 1992. *Climate modes of the Phanerozoic*. Cambridge University Press, Cambridge, 274 pp.
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. *Reviews of Geophysics* 40.
- Frank, M., Reynolds, B.C., O’Nions, R.K., 1999. Nd and Pb isotopes in Atlantic and Pacific water masses before and after closure of the Panama gateway. *Geology* 27, 1147–1150.
- Frank, M., van de Flierdt, T., Halliday, A.N., Kubik, P.W., Hattendorf, B., Gunther, D., 2003. Evolution of deepwater mixing and weathering inputs in the central Atlantic Ocean over the past 33 Myr. *Paleoceanography* 18.
- Frank, M., Whiteley, N., Kasten, S., Hein, J.R., O’Nions, K., 2002. North Atlantic deep water export to the Southern Ocean over the past 14 Myr: Evidence from Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts. *Paleoceanography* 17.
- Frank, M., Whiteley, N., van de Flierdt, T., Reynolds, B.C., O’Nions, K., 2006. Nd and Pb isotope evolution of deep water masses in the eastern Indian Ocean during the past 33 Myr. *Chemical Geology* 226, 264–279.
- Frank, T.D., Arthur, M.A., 1999. Tectonic forcings of Maastrichtian ocean-climate evolution. *Paleoceanography* 14, 103–117.
- Frank, T.D., Thomas, D.J., Leckie, R.M., Arthur, M.A., Bown, P.R., Jones, K., Lees, J.A., 2005. The Maastrichtian record from Shatsky Rise (northwest Pacific): A tropical perspective on global ecological and oceanographic changes. *Paleoceanography* 20.
- Friedrich, O., Erbacher, J., Moriya, K., Wilson, P.A., Kuhnert, H., 2008. Warm saline intermediate waters in the Cretaceous tropical Atlantic Ocean. *Nature Geoscience* 1, 453–457.
- Friedrich, O., Herrle, J.O., Kossler, P., Hemleben, C., 2004. Early Maastrichtian stable isotopes: changing deep water sources in the North Atlantic? *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 211, 171–184.
- Friedrich, O., Herrle, J.O., Wilson, P.A., Cooper, M.J., Erbacher, J., Hemleben, C., 2009. Early Maastrichtian carbon cycle perturbation and cooling event: Implications from the South Atlantic Ocean. *Paleoceanography* 24.
- Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J., 2012. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans – A 55 m.y. record of Earth’s temperature and carbon cycle. *Geology* 40, 107–110.

- G -

- German, C.R., Elderfield, H., 1990. Rare-earth elements in the NW Indian Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 1929–1940.
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Edmond, J.M., Mitra, A., Elderfield, H., 1990. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature* 345, 516–518.
- Glancy, T.J., Arthur, M.A., Barron, E.J., Kauffman, E.G., 1993. A paleoclimate Model for the North American Cretaceous (Cenomanian-Turonian) Epicontinental Sea. *Geological Association of Canada Special Paper* 39, 219–241.
- Goldstein, S.L., Hemming, S.H., 2003. Long lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice sheet dynamics. In: Elderfield, H. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, New York, N.Y., 453–489.

- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material – Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology* 66, 245–272.
- Goldstein, S.L., O’nions, R.K., 1981. Nd and Sr isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature* 292, 324–327.
- Goldstein, S.L., O’nions, R.K., Hamilton, P.J., 1984. A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth and Planetary Science Letters* 70, 221–236.
- Gourlan, A.T., Meynadier, L., Allegre, C.J., 2008. Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma: Neodymium isotope evidence. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 353–364.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., 2012. *The Geologic Time Scale 2012*. Elsevier, New York, N.Y., 1176 pp.
- Grandjean, P., Albarède, F., 1989. Ion probe measurement of rare-earth elements in biogenic phosphates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 53, 3179–3183.
- Grandjean, P., Cappetta, H., Albarède, F., 1988. The REE and ϵ_{Nd} of 40-70 Ma old fish debris from the west African platform. *Geophysical Research Letters* 15, 389–392.
- Grandjean, P., Cappetta, H., Michard, A., Albarède, F., 1987. The assessment of REE patterns and $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios in fish remains. *Earth and Planetary Science Letters* 84, 181–196.
- Grandjean-Lécuyer, P., Feist, R., Albarède, F., 1993. Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 2507–2514.
- Grasse, P., Stichel, T., Stumpf, R., Stramma, L., Frank, M., 2012. The distribution of neodymium isotopes and concentrations in the Eastern Equatorial Pacific: Water mass advection versus particle exchange. *Earth and Planetary Science Letters* 353, 198–207.
- Grenier, M., Jeandel, C., Lacan, F., Vance, D., Venchiarutti, C., Cros, A., Cravatte, S., 2013. From the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: Neodymium isotopic composition and rare earth element concentration variations. *Journal of Geophysical Research - Oceans* 118, 592–618.
- Griffin, W.R., Foland, K.A., Stern, R.J., Leybourne, M.I., 2010. Geochronology of Bimodal Alkaline Volcanism in the Balcones Igneous Province, Texas: Implications for Cretaceous Intraplate Magmatism in the Northern Gulf of Mexico Magmatic Zone. *Journal of Geology* 118, 1–21.
- Gschneidner, K.A., Eyring, L.R., Lander, G.H., 2002. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, volume 32. North-Holland, Amsterdam, 625 pp.
- Guiraud, R., Bosworth, W., 1997. Senonian basin inversion and rejuvenation of rifting in Africa and Arabia: synthesis and implications to plate-scale tectonics. *Tectonophysics* 282, 39–82.
- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C.H., Keigwin, L.D., Halliday, A.N., 2008. Tracing the Nd isotope evolution of North Atlantic deep and intermediate waters in the Western North Atlantic since the Last Glacial Maximum from Blake Ridge sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 266, 61–77.
- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C.H., Klemm, V., van de Flierdt, T., Halliday, A.N., 2007. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. *Chemical Geology* 242, 351–370.
- Gutjahr, M., Hoogakker, B.A.A., Frank, M., McCave, I.N., 2010. Changes in North Atlantic Deep Water strength and bottom water masses during Marine Isotope Stage 3 (45-35 ka BP). *Quaternary Science Reviews* 29, 2451–2461.

- H -

- Hague, A.M., Thomas, D.J., Huber, M., Korty, R., Woodard, S.O., Jones, L.B., 2012. Convection of North Pacific deep water during the early Cenozoic. *Geology* 40, 527–530.
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., 2003. Complete separation of rare earth elements from small volume seawater samples by automated ion chromatography: method development and application to benthic flux. *Marine Chemistry* 82, 197–220.
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 1265–1279.

- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., Mix, A.C., 2005. Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests. *Earth and Planetary Science Letters* 239, 79–97.
- Hallam, A., 1985. A review of Mesozoic climates. *Journal of the Geological Society* 142, 433–445.
- Halliday, A.N., Davidson, J.P., Holden, P., Owen, R.M., Olivarez, A.M., 1992. Metalliferous sediments and the scavenging residence time of Nd near hydrothermal vents. *Geophysical Research Letters* 19, 761–764.
- Harbert, W., Alexutin, M., Sokolov, S., Krylov, K., Grigoriev, V., Heiphetz, A., Graham, R., 2001. Paleomagnetism of Cretaceous units of the Mametchinskiy Peninsula, Kuyul Region, Northeastern Russia: implications for development and evolution of the northwest pacific basin. *Tectonophysics* 340, 215–231.
- Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., de Graciansky, P.-C., Vail, P.R., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European Basins. In: P.C. de Graciansky, J. Hardenbol, T. Jacquin, P.R. Vail, M.B. Farley (Eds.), *Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins*. SEPM Special Publication, 60. Society for Sedimentary Geology, Tulsa, OK., 3–14.
- Hay, W.W., DeConto, R., Wold, C.N., Wilson, K.M., Voigt, S., Schulz, M., Wold-Rossby, A., Dullo, W.-C., Ronov, A.B., Balukhovskiy, A.N., Söding, E., 1999. Alternative global Cretaceous paleogeography. In: E. Barrera, C.C. Johnson (Eds.), *Evolution of the Cretaceous ocean-climate system*. Geological Society of America Special Paper 332, 1–47.
- Hay, W.W., Eicher, D.L., Diner, R., 1993. Physical oceanography and water masses in the Cretaceous Western Interior seaway. In: W.G.E. Caldwell, E.G. Kauffman (Eds.), *Evolution of the Western Interior Basin*. Geological Association of Canada Special Paper 39, 297–318.
- Hegner, E., Dauelsberg, H.J., van der Loeff, M.M.R., Jeandel, C., de Baar, H.J.W., 2007. Nd isotopic constraints on the origin of suspended particles in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 8.
- Hein, J.R., Fan, D., Ye, J., Liu, T., Yeh, H.-W., 1999. Composition and origin of Early Cambrian Tiantaishan phosphorite-Mn carbonate ores, Shaanxi Province, China. *Ore Geology Reviews* 15, 95–134.
- Henderson, G.M., Burton, K.W., 1999. Using ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters* 170, 169–179.
- Henry, F., Jeandel, C., Dupre, B., Minster, J.F., 1994. Particulate and dissolved Nd in the western Mediterranean Sea – Sources, fate and budget. *Marine Chemistry* 45, 283–305.
- Herwartz, D., Tutken, T., Munker, C., Jochum, K.P., Stoll, B., Sander, P.M., 2011. Timescales and mechanisms of REE and Hf uptake in fossil bones. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 75, 82–105.
- Holmden, C., Creaser, R.A., Muehlenbachs, K., Bergstrom, S.M., Leslie, S.A., 1996. Isotopic and elemental systematics of Sr and Nd in 454 Ma biogenic apatites: Implications for paleoseawater studies. *Earth and Planetary Science Letters* 142, 425–437.
- Holser, W.T., 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 132, 309–323.
- Hooker, P.J., Hamilton, P.J., O’nions, R.K., 1981. An estimate of the Nd isotopic composition of Iapetus sea-water from c.490 Ma metalliferous sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 56, 180–188.
- Horikawa, K., Martin, E.E., Asahara, Y., Sagawa, T., 2011. Limits on conservative behavior of Nd isotopes in seawater assessed from analysis of fish teeth from Pacific core tops. *Earth and Planetary Science Letters* 310, 119–130.
- Hovan, S. A., 1995. Late Cenozoic atmospheric circulation intensity and climatic history recorded by eolian deposition in the eastern equatorial Pacific. In: Pisias, N.G., Mayer, L.A., Janecek, T.R., Palmer-Julson, A., van Andel, T.H., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 138*: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 615–625.
- Huber, B.T., Hodell, D.A., Hamilton, C.P., 1995. Middle-late Cretaceous climate of the southern high-latitudes – Stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal-gradients. *Geological Society of America Bulletin* 107, 1164–1191.
- Huber, B.T., Norris, R.D., MacLeod, K.G., 2002. Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous. *Geology* 30, 123–126.
- Hunter, S.J., Valdes, P.J., Haywood, A.M., Markwick, P.J., 2008. Modelling Maastrichtian climate: investigating the role of geography, atmospheric CO₂ and vegetation. *Climate of the Past Discussions* 4, 981–1019.

- I -

- Iba, Y., Mutterlose, J., Tanabe, K., Sano, S., Misaki, A., Terabe, K., 2011. Belemnite extinction and the origin of modern cephalopods 35 m.y. prior to the Cretaceous-Paleogene event. *Geology* 39, 483–486.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, O., Andersson, P., Ohlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chemical Geology* 166, 23–45.

- J -

- Jacob R.L., 1997. Low frequency variability in a simulated atmosphere-ocean system. PhD thesis, University of Wisconsin-Madison, 159 pp.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 50, 139–155.
- Jeandel, C., 1993. Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 117, 581–591.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Techine, P., Dutay, J.C., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology* 239, 156–164.
- Jeandel, C., Bishop, J.K., Zindler, A., 1995. Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 535–547.
- Jeandel, C., Delattre, H., Grenier, M., Pradoux, C., Lacan, F., 2013. Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 14, 328–341.
- Jeandel, C., Thouron, D., Fieux, M., 1998. Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 62, 2597–2607.
- Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11, 30.
- Jiménez Berrocoso, Á., MacLeod, K.G., Martin, E.E., Bourbon, E., Londono, C.I., Basak, C., 2010. Nutrient trap for Late Cretaceous organic-rich black shales in the tropical North Atlantic. *Geology* 38, 1111–1114.
- Johannesson, K.H., Burdige, D.J., 2007. Balancing the global oceanic neodymium budget: Evaluating the role of groundwater. *Earth and Planetary Science Letters* 253, 129–142.
- Jones, E.J.W., Cande, S.C., Spathopoulos, F., 1995. Evolution of a major oceanographic pathway: The equatorial Atlantic. In: Scrutton, R.A., et al. (Eds.), *The tectonics, sedimentation and palaeoceanography of the North Atlantic region*. Geological Society of London Special Publication 90, 199–213.
- Jones, C.E., Halliday, A.N., Rea, D.K., Owen, R.M., 1994. Neodymium isotopic variations in North Pacific modern silicate sediment and the insignificance of detrital ree contributions to seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 127, 55–66.
- Jones, K.M., Khatiwala, S.P., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., van de Flierdt, T., 2008. Modeling the distribution of Nd isotopes in the oceans using an ocean general circulation model. *Earth and Planetary Science Letters* 272, 610–619.
- Jung, C., Voigt, S., Friedrich, O., Koch, M.C., Frank, M., 2013. Campanian-Maastrichtian ocean circulation in the tropical Pacific. *Paleoceanography* 28, 562–573.

- K -

- Kaiho K., 1991. Campanian intermediate water benthic foraminifera from central Hokkaido, Japan. *Transactions and proceedings of the Palaeontological Society of Japan, New Series* 163, 828–851.
- Kawabe, I., Kitahara, Y., Naito, K., 1991. Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones. *Geochemical Journal* 25, 31–44.
- Kemper, E., 1987. Das Klima der Kreide-Zeit. *Geologisches Jahrbuch A* 96, 5–185.

- Keto, L.S., Jacobsen, S.B., 1987. Nd and Sr isotopic variations of early Paleozoic oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 84, 27–41.
- Keto, L.S., Jacobsen, S.B., 1988. Nd isotopic variations of Phanerozoic paleoceans. *Earth and Planetary Science Letters* 90, 395–410.
- Kocsis, L., Trueman, C.N., Palmer, M.R., 2010. Protracted diagenetic alteration of REE contents in fossil bioapatites: Direct evidence from Lu-Hf isotope systematics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 74, 6077–6092.
- Koeppenkastrop, D., Decarlo, E.H., 1992. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles – An experimental approach. *Chemical Geology* 95, 251–263.
- Kolodny, Y., Luz, B., 1991. Oxygen isotopes in phosphates of fossil fish – Devonian to Recent. In: Taylor, H.P., O'Neil, J.R., Kaplan, I.R. (Eds.), *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*. Geochemical Society Special Publications 3, 105–119.
- Kolodny, Y., Raab, M., 1988. Oxygen isotopes in phosphatic fish remains from israel – Paleothermometry of tropical Cretaceous and Tertiary shelf waters. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 64, 59–67.
- Koschinsky, A., Halbach, P., 1995. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 5113–5132.
- Krishnaswami, S., Mangini, A., Thomas, J.H., Sharma, P., Cochran, J.K., Turekian, K.K., Parker, P.D., 1982. ^{10}Be and Th isotopes in manganese nodules and adjacent sediments – Nodule growth histories and nuclide behavior. *Earth and Planetary Science Letters* 59, 217–234.
- Ku, T.L., Broecker, W.S., 1967. Rates of sedimentation in the Arctic Ocean. *Progress in Oceanography* 4, 95–104.
- Kump, L.R., Slingerland, R.L., 1999. Circulation and stratification of the early Turonian Western Interior Seaway: Sensitivity to a variety of forcings. In: E. Barrera, C. C. Johnson (Eds.), *Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate*. Geological Society of America Special Papers 332, 181–190.
- Kuroda, J., Ogawa, N.O., Tanimizu, M., Coffin, M.F., Tokuyama, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2007. Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters* 256, 211–223.

- L -

- Lacan, F., Jeandel, C., 2001. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth and Planetary Science Letters* 186, 497–512.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2004a. Denmark Strait water circulation traced by heterogeneity in neodymium isotopic compositions. *Deep-sea Research Part I - Oceanographic Research Papers* 51, 71–82.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2004b. Subpolar Mode Water formation traced by neodymium isotopic composition. *Geophysical Research Letters* 31.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005a. Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005b. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent-ocean interface. *Earth and Planetary Science Letters* 232, 245–257.
- Lacan, F., Tachikawa, K., Arsouze, T., Bayon, G., Bory, A., Colin, C., Dutay, J.-C., Frank, N., Gherardi, J., Gurlan, A., Grousset, F., Hillaire-Marcel, C., Jeandel, C., Meynadier, L., Montagna, P., Pucéat E., Matthieu, M., Waelbroeck, C., 2013. A New Database for Nd Isotopes in Marine Environments. *Mineralogical Magazine* 77 (5), 1537.
- Lacan, F., Tachikawa, K., Jeandel, C., 2012. Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data. *Chemical Geology* 300, 177–184.
- Lambelet, M., van de Flierdt, T., Crockett, K., Rehkämper, M., Kreissig, K., Coles, B., Rijkenberg, M., Gerringa, L., van Aken, H., de Baar H., 2013. Neodymium Isotopic Composition and Concentration in Equatorial to North Atlantic Seawater. *Mineralogical Magazine* 77 (5), 1541.
- Larson, R.L., 1991. Geological consequences of superplumes. *Geology* 19, 963–966.

- LeGeros, R.Z., Bautista, C., Wong, J.L., LeGeros, A., Valdecanas, A., LeGeros, J.P., 1994. Biological apatites in modern and fossil shark teeth and in calcified fish scales. *Bulletin de l'Institut Océanographique*, Monaco, numéro spécial 14, 229–236.
- Le Houédec, S., Meynadier, L., Allegre, C.J., 2009. 80 My high resolution Nd isotopes record in Western Pacific (ODP 807). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, A741–A741.
- Le Houédec, S., Meynadier, L., Cogne, J.P., Allegre, C.J., Gourlan, A.T., 2012. Oceanwide imprint of large tectonic and oceanic events on seawater Nd isotope composition in the Indian Ocean from 90 to 40 Ma. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 13.
- Li, Z.X., Li, X.H., Chung, S.L., Lo, C.H., Xu, X.S., Li, W.X., 2012. Magmatic switch-on and switch-off along the South China continental margin since the Permian: Transition from an Andean-type to a Western Pacific-type plate boundary. *Tectonophysics* 532, 271–290.
- Li, Z.X., Powell, C.M., 2001. An outline of the palaeogeographic evolution of the Australasian region since the beginning of the Neoproterozoic. *Earth-Science Reviews* 53, 237–277.
- Ling, H.F., Burton, K.W., O'Nions, R.K., Kamber, B.S., von Blanckenburg, F., Gibb, A.J., Hein, J.R., 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters* 146, 1–12.
- Ling, H.F., Jiang, S.Y., Frank, M., Zhou, H.Y., Zhou, F., Lu, Z.L., Chen, X.M., Jiang, Y.H., Ge, C.D., 2005. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deepwater in the central North Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 232, 345–361.
- Lugmair, G.W., Marti, K., 1977. Sm-Nd-Pu timepieces in Angra Dos Reis meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* 35, 273–284.

- M -

- Mackey, K.G., Fujita, K., Gunbina, L.V., Kovalev, V.N., Imaev, V.S., Kozmin, B.M., Imaeva, L.P., 1997. Seismicity of the Bering Strait region: Evidence for a Bering block. *Geology* 25, 979–982.
- MacLeod, K.G., Londono, C.I., Martin, E.E., Berrocoso, A.J., Basak, C., 2011. Changes in North Atlantic circulation at the end of the Cretaceous greenhouse interval. *Nature Geoscience* 4, 779–782.
- MacLeod, K.G., Martin, E.E., Blair, S.W., 2008. Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic. *Geology* 36, 811–814.
- Marincovich, L., Brouwers, E.M., Hopkins, D.M., McKenna, M.C., 1990. Late Mesozoic and Cenozoic paleogeographic and paleoclimatic history of the Arctic Ocean Basin, based on shallow-water faunas and terrestrial vertebrates. In : A. Grantz, L. Johnson, J. F. Sweeney (Eds.), *The Arctic Region: The Geology of North America* 50. Geological Society of America, Boulder, Colorado, 403–426.
- Martin, E.E., Blair, S.W., Kamenov, G.D., Scher, H.D., Bourbon, E., Basak, C., Newkirk, D.N., 2010. Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chemical Geology* 269, 414–431.
- Martin, E.E., Haley, B.A., 2000. Fossil fish teeth as proxies for seawater Sr and Nd isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 64, 835–847.
- Martin, E.E., MacLeod, K.G., Berrocoso, A.J., Bourbon, E., 2012. Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 327, 111–120.
- Martin, E.E., Scher, H.D., 2004. Preservation of seawater Sr and Nd isotopes in fossil fish teeth: bad news and good news. *Earth and Planetary Science Letters* 220, 25–39.
- Martínez-Boti, M.A., Vance, D., Mortyn, P.G., 2009. Nd/Ca ratios in plankton-towed and core top foraminifera: Confirmation of the water column acquisition of Nd. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 10.
- McArthur, J.M., Herczeg, A., 1990. Diagenetic stability of the isotopic composition of phosphate-oxygen: paleoenvironmental implications. In : Notholt, A.J.G., Jarvis, I. (Eds.), *Phosphorite Research and Development*. Geological Society Special Publications 52, 119–124.
- McArthur, J.M., Janssen, N.M.M., Reboulet, S., Leng, M.J., Thirlwall, M.F., van de Schootbrugge, B., 2007. Palaeotemperatures, polar ice-volume, and isotope stratigraphy (Mg/Ca, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$): The Early

- Cretaceous (Berriasian, Valanginian, Hauterivian). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 248, 391–430.
- McArthur, J.M., Sahami, A.R., Thirlwall, M., Hamilton, P.J., Osborn, A.O., 1990. Dating phosphogenesis with strontium isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 1343–1351.
- Meschede, M., Frisch, W., 1998. A plate–tectonic model for the Mesozoic and Early Cenozoic history of the Caribbean plate. *Tectonophysics* 296, 269–291.
- Miller, K.G., Barrera, E., Olsson, R.K., Sugarman, P.J., Savin, S.M., 1999. Does ice drive early Maastrichtian eustasy? *Geology* 27, 783–786.
- Miller, K.G., Fairbanks, R.G., Mountain, G.S., 1987. Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion. *Paleoceanography* 2, 1–19.
- Monteiro, F.M., Pancost, R.D., Ridgwell, A., Donnadieu, Y., 2012. Nutrients as the dominant control on the spread of anoxia and euxinia across the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE2): Model-data comparison. *Paleoceanography* 27.
- Moore, T.C. Jr., Rabinowitz, P.D., et al., 1984. Shipboard Scientific Party, site 525. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 48, Washington (U.S. Government Printing Office), 41–160.
- Moulin, M., Aslanian, D., Olivet, J.L., Contrucci, I., Matias, L., Geli, L., Klingelhoefer, F., Nouze, H., Rehault, J.P., Unternehr, P., 2005. Geological constraints on the evolution of the Angolan margin based on reflection and refraction seismic data (ZaiAngo project). *Geophysical Journal International* 162, 793–810.
- Murphy, D.P., Thomas, D.J., 2012. Cretaceous deep-water formation in the Indian sector of the Southern Ocean. *Paleoceanography* 27.
- Murphy, D.P., Thomas, D.J., 2013. The evolution of Late Cretaceous deep-ocean circulation in the Atlantic basins: Neodymium isotope evidence from South Atlantic drill sites for tectonic controls. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 14, 5323–5340.

- N -

- Négre, P., Casanova, J., Brulhet, J., 2006. REE and Nd isotope stratigraphy of a Late Jurassic carbonate platform, eastern Paris Basin, France. *Journal of Sedimentary Research* 76, 605–617.
- Nishi, H., Takashima, R., Hatsugai, T., Saito, T., Moriya, K., Ennyu, A., Sakai, T., 2003. Planktonic foraminiferal zonation in the Cretaceous Yezo Group, Central Hokkaido, Japan. *Journal of Asian Earth Sciences* 21, 867–886.
- Nozaki, Y., Alibo, D.S., 2003. Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 205, 155–172.

- O -

- O’Nions, R.K., Frank, M., von Blanckenburg, F., Ling, H.F., 1998. Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 155, 15–28.
- O’Nions, R.K., Carter, S.R., Cohen, R.S., Evensen, N.M., Hamilton, P.J., 1978. Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. *Nature* 273, 435–438.
- Otto-Bliesner, B.L., Brady, E.C., Shields, C., 2002. Late Cretaceous ocean: coupled simulations with the national center for atmospheric research climate system model. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 107.

- P -

- Palmer, M. R., 1985. Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 73, 285–298.
- Palmer, M.R., Elderfield, H., 1985. Variations in the Nd isotopic composition of foraminifera from Atlantic Ocean sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 73, 299–305.

- Pearce, C.R., Jones, M.T., Oelkers, E.H., Pradoux, C., Jeandel, C., 2013. The effect of particulate dissolution on the neodymium (Nd) isotope and Rare Earth Element (REE) composition of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 369, 138–147.
- Piepgas, D.J., Wasserburg, G.J., 1980. Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 50, 128–138.
- Piepgas, D.J., Wasserburg, G.J., 1982. Isotopic composition of neodymium in waters from the Drake Passage. *Science* 217, 207–214.
- Piepgas, D.J., Wasserburg, G.J., 1983. Influence of the mediterranean outflow on the isotopic composition of neodymium in waters of the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research - Oceans and Atmospheres* 88, 5997–6006.
- Piepgas, D.J., Wasserburg, G.J., Dasch, E.J., 1979. Isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth and Planetary Science Letters* 45, 223–236.
- Pin, C., Zalduegui, J.F.S., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta* 339, 79–89.
- Pindell, J.L., Kennan, L., 2009. Tectonic evolution of the Gulf of Mexico, Caribbean and northern South America in the mantle reference frame: an update. *Origin and Evolution of the Caribbean Plate* 328, 1–55.
- Piotrowski, A.M., Banakar, V.K., Scrivner, A.E., Elderfield, H., Galy, A., Dennis, A., 2009. Indian Ocean circulation and productivity during the last glacial cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 285, 179–189.
- Piotrowski, A.M., Galy, A., Nicholl, J.A.L., Roberts, N., Wilson, D.J., Clegg, J.A., Yu, J., 2012. Reconstructing deglacial North and South Atlantic deep water sourcing using foraminiferal Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 357, 289–297.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., 2004. Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters* 225, 205–220.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., 2005. Temporal relationships of carbon cycling and ocean circulation at glacial boundaries. *Science* 307, 1933–1938.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., Zylberberg, D.R., 2008. Oscillating glacial northern and southern deep water formation from combined neodymium and carbon isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 272, 394–405.
- Pirrie, D., Crame, J.A., Lomas, S.A., Riding, J.B., 1997. Late Cretaceous stratigraphy of the Admiralty Sound Region, James Ross Basin, Antarctica. *Cretaceous Research* 18, 109–137.
- Pletsch, T., Erbacher, J., Holbourn, A.E.L., Kuhnt, W., Moullade, M., Oboh-Ikuenobede, F.E., Soding, E., Wagner, T., 2001. Cretaceous separation of Africa and South America: the view from the West African margin (ODP leg 159). *Journal of South American Earth Sciences* 14, 147–174.
- Pomiès, C., Davies, G.R., Conan, S.M.H., 2002. Neodymium in modern foraminifera from the Indian Ocean: implications for the use of foraminiferal Nd isotope compositions in paleo-oceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 203, 1031–1045.
- Poulsen, C.J., Barron, E.J., Arthur, M.A., Peterson, W.H., 2001. Response of the mid-Cretaceous global oceanic circulation to tectonic and CO₂ forcings. *Paleoceanography* 16, 576–592.
- Poulsen, C.J., Seidov, D., Barron, E.J., Peterson, W.H., 1998. The impact of paleogeographic evolution on the surface oceanic circulation and the marine environment within the mid-Cretaceous Tethys. *Paleoceanography* 13, 546–559.
- Price, G.D., 1999. The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth-Science Reviews* 48, 183–210.
- Pucéat, E., 2004. Evolution du climat et circulation océanique au Crétacé – Utilisation de la composition isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, ϵ_{Nd}) de dents de poissons. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 339 pp.
- Pucéat, E., Donnadiou, Y., Ramstein, G., Fluteau, F., Guillocheau, F., 2005a. Numerical evidence for thermohaline circulation reversals during the Maastrichtian. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6.

- Pucéat, E., Lecuyer, C., Donnadieu, Y., Naveau, P., Cappetta, H., Ramstein, G., Huber, B.T., Kriwet, J., 2007. Fish tooth $\delta^{18}\text{O}$ revising Late Cretaceous meridional upper ocean water temperature gradients. *Geology* 35, 107–110.
- Pucéat, E., Lecuyer, C., Reisberg, L., 2005b. Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean waters throughout the Cretaceous. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 705–720.
- Pucéat, E., Lecuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18, 12.

- R -

- Rempfer, J., Stocker, T.F., Joos, F., Dutay, J.C., Siddall, M., 2011. Modelling Nd-isotopes with a coarse resolution ocean circulation model: Sensitivities to model parameters and source/sink distributions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 75, 5927–5950.
- Reynard, B., Lecuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology* 155, 233–241.
- Reynolds, B.C., Frank, M., O'Nions, R.K., 1999. Nd- and Ph-isotope time series from Atlantic ferromanganese crusts: implications for changes in provenance and paleocirculation over the last 8 Myr. *Earth and Planetary Science Letters* 173, 381–396.
- Richard, P., Shimizu, N., Allegre, C., 1976. $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ natural tracer of geological phenomenon. *Transactions of the American Geophysical Union* 57, 351–352.
- Rickli, J., Frank, M., Baker, A.R., Aciego, S., de Souza, G., Georg, R.B., Halliday, A.N., 2010. Hafnium and neodymium isotopes in surface waters of the eastern Atlantic Ocean: Implications for sources and inputs of trace metals to the ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 74, 540–557.
- Rickli, J., Frank, M., Halliday, A.N., 2009. The hafnium-neodymium isotopic composition of Atlantic seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 280, 118–127.
- Riggs, N.R., Lehman, T.M., Gehrels, G.E., Dickinson, W.R., 1996. Detrital zircon link between headwaters and terminus of the upper Triassic Chinle-Dockum paleoriver system. *Science* 273, 97–100.
- Rinaldi, C.A., 1982. The Upper Cretaceous in the James Ross Island Group. In: C. Craddock (Ed.), *Antarctic Geoscience*, The University of Wisconsin Press, Madison, 281–286.
- Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., Elderfield, H., Eglinton, T.I., Lomas, M.W., 2012. Rare earth element association with foraminifera. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 94, 57–71.
- Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., McManus, J.F., Keigwin, L.D., 2010. Synchronous Deglacial Overturning and Water Mass Source Changes. *Science* 327, 75–78.
- Robinson, S.A., Murphy, D.P., Vance, D., Thomas, D.J., 2010. Formation of "Southern Component Water" in the Late Cretaceous: Evidence from Nd-isotopes. *Geology* 38, 871–874.
- Robinson, S.A., Vance, D., 2012. Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous. *Paleoceanography* 27.
- Rosenthal, Y., Boyle, E.A., Labeyrie, L., 1997. Last glacial maximum paleochemistry and deepwater circulation in the Southern Ocean: Evidence from foraminiferal cadmium. *Paleoceanography* 12, 787–796.
- Rousseau, T., 2013. Concentrations en Terres Rares (REE) et composition isotopique du Nd à l'interface fleuve Amazone/Océan Atlantique : traçage de processus et bilan. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Roy, M., van de Flierdt, T.V., Hemming, S.R., Goldstein, S.L., 2007. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of hornblende grains and bulk Sm/Nd isotopes of circum-Antarctic glacio-marine sediments: Implications for sediment provenance in the Southern Ocean. *Chemical Geology* 244, 507–519.
- Royer, D.L., Berner R.A., Montanez I.P., Tabor N.J., Beerling D.J., 2004. CO_2 as a primary driver of Phanerozoic climate change. *GSA Today*, 14 (3), 4–10.
- Rutberg, R.L., Hemming, S.R., Goldstein, S.L., 2000. Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. *Nature* 405, 935–938.

- S -

- Scher, H., Martin, E.E., 2001. Eocene to Miocene Southern Ocean deep water circulation revealed from fossil fish teeth Nd isotopes, EOS Transactions American Geophysical Union 82, Fall Meeting Supplement, Abstract F 639.
- Scher, H.D., Martin, E.E., 2006. Timing and climatic consequences of the opening of Drake Passage. *Science* 312, 428–430.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences. *Geologie en Mijnbouw* 55 (3-4), 179–184.
- Schmitz, B., Åberg, G., Werdelin, L., Forey, P., Benedix-Almgreen, S. E., 1991. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Na, F, Sr and La in skeletal fish debris as a measure of the paleosalinity of fossil-fish habitats. *Geological Society of America Bulletin* 103, 786–794.
- Schröder-Adams, C., 2014. The Cretaceous Polar and Western Interior seas: paleoenvironmental history and paleoceanographic linkages. *Sedimentary Geology* 301, 26–40.
- Scotese, C.R., 2001. Atlas of Earth History, Vol. 1, Paleogeography, PALEOMAP Project, Arlington, TX, 52 pp.
- Sewall, J.O., van de Wal, R.S.W., van der Zwan, K., van Oosterhout, C., Dijkstra, H.A., Scotese, C.R., 2007. Climate model boundary conditions for four Cretaceous time slices. *Climate of the Past* 3, 647–657.
- Shaw, H.F., Wasserburg, G.J., 1985. Sm-Nd in marine carbonates and phosphates – Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 49, 503–518.
- Shemesh, A., 1990. Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 2433–2438.
- Shields, G., Stille, P., 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* 175, 29–48.
- Shields, G.A., Webb, G.E., 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chemical Geology* 204, 103–107.
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare-earth elements in the Amazon river estuary. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 2181–2190.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1(1), 1–34.
- Siddall, M., Khatiwala, S., van de Flierdt, T., Jones, K., Goldstein, S.L., Hemming, S., Anderson, R.F., 2008. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth and Planetary Science Letters* 274, 448–461.
- Singh, S.P., Singh, S.K., Goswami, V., Bhushan, R., Rai, V.K., 2012. Spatial distribution of dissolved neodymium and epsilon(Nd) in the Bay of Bengal: Role of particulate matter and mixing of water masses. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 94, 38–56.
- Slingerland, R., Kump, L.R., Arthur, M.A., Fawcett, P.J., Sageman, B.B., Barron, E.J., 1996. Estuarine circulation in the Turonian Western Interior seaway of North America. *Geological Society of America Bulletin* 108, 941–952.
- Soudry, D., Glenn, C.R., Nathan, Y., Segal, I., VonderHaar, D., 2006. Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian-African shield during the Cretaceous-Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation. *Earth-Science Reviews* 78, 27–57.
- Spivack, A.J., Wasserburg, G.J., 1988. Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the Eastern North Atlantic. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 52, 2767–2773.
- Staudigel, H., Doyle, P., Zindler, A., 1985. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. *Earth and Planetary Science Letters* 76, 45–56.
- Steuber, T., Rauch, M., Masse, J.P., Graaf, J., Malkoc, M., 2005. Low-latitude seasonality of Cretaceous temperatures in warm and cold episodes. *Nature* 437, 1341–1344.
- Stichel, T., Frank, M., Rickli, J., Hathorne, E.C., Haley, B.A., Jeandel, C., Pradoux, C., 2012. Sources and input mechanisms of hafnium and neodymium in surface waters of the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 94, 22–37.

- Stille, P., 1992. Nd-Sr isotope evidence for dramatic changes of paleocurrents in the Atlantic Ocean during the past 80 m.y. *Geology* 20, 387–390.
- Stille, P., Clauer, N., Abrecht, J., 1989. Nd isotopic composition of Jurassic Tethys seawater and the genesis of Alpine Mn-deposits – Evidence from Sr-Nd isotope data. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 53, 1095–1099.
- Stille, P., Fischer, H., 1990. Secular variation in the isotopic composition of Nd in Tethys seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 3139–3145.
- Stille, P., Riggs, S., Clauer, N., Ames, D., Crowson, R., Snyder, S., 1994. Sr and Nd isotopic analysis of phosphorite sedimentation through one Miocene high-frequency depositional cycle on the North Carolina continental-shelf. *Marine Geology* 117, 253–273.
- Stille, P., Shields, G., 1997. Radiogenic isotope geochemistry of sedimentary and aquatic systems. *Lecture Notes in Earth Sciences* 68. Springer, Berlin, 217 pp.
- Stille, P., Steinmann, M., Riggs, S.R., 1996. Nd isotope evidence for the evolution of the paleocurrents in the Atlantic and Tethys Oceans during the past 180 Ma. *Earth and Planetary Science Letters* 144, 9–19.
- Stoll, H.M., Schrag, D.P., 1996. Evidence for glacial control of rapid sea level changes in the early cretaceous. *Science* 272, 1771–1774.

- T -

- Tachikawa, K., Athias, V., Jeandel, C., 2003. Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *Journal of Geophysical Research - Oceans* 108.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Dupre, B., 1997. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep-sea Research Part I - Oceanographic Research Papers* 44, 1769–1792.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 1999a. A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth and Planetary Science Letters* 170, 433–446.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Vangriesheim, A., Dupre, B., 1999b. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep-sea Research Part I - Oceanographic Research Papers* 46, 733–755.
- Tachikawa, K., Roy-Barman, M., Michard, A., Thouron, D., Yeghicheyan, D., Jeandel, C., 2004. Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea: Comparison between seawater and sediment signals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 3095–3106.
- Tachikawa, K., Toyofuku, T., Basile-Doelsch, I., Delhaye, T., 2013. Microscale neodymium distribution in sedimentary planktonic foraminiferal tests and associated mineral phases. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 100, 11–23.
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology* 168, 279–281.
- Taylor S. R., McLennan S. M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Tazoe, H., Obata, H., Gamo, T., 2011. Coupled isotopic systematics of surface cerium and neodymium in the Pacific Ocean. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 12.
- Thiede, J., 1977. Subsidence of aseismic ridges – Evidence from sediments on Rio-Grande Rise (Southwest Atlantic Ocean). *AAPG Bulletin - American Association of Petroleum Geologists* 61, 929–940.
- Thomas, D.J., 2004. Evidence for deep-water production in the North Pacific Ocean during the early Cenozoic warm interval. *Nature* 430, 65–68.
- Thomas, D.J., 2005. Reconstructing ancient deep-sea circulation patterns using the Nd isotopic composition of fossil fish debris. *Isotopic and Elemental Tracers of Cenozoic Climate Change* 395, 1–11.
- Thomas, D.J., Bralower, T.J., Jones, C.E., 2003. Neodymium isotopic reconstruction of late Paleocene-early Eocene thermohaline circulation. *Earth and Planetary Science Letters* 209, 309–322.

- Toyoda, K., Tokonami, M., 1990. Diffusion of rare-earth elements in fish teeth from deep-sea sediments. *Nature* 345, 607–609.
- Trabucho-Alexandre, J., Tuentler, E., Henstra, G.A., van der Zwan, K.J., van de Wal, R.S.W., Dijkstra, H.A., de Boer, P.L., 2010. The mid-Cretaceous North Atlantic nutrient trap: Black shales and OAEs. *Paleoceanography* 25.
- Trop, J.M., 2008. Latest Cretaceous forearc basin development along an accretionary convergent margin: South-central Alaska. *Geological Society of America Bulletin* 120, 207–224.
- Tütken, T., Vennemann, T.W., Pfretzschner, H.U., 2011. Nd and Sr isotope compositions in modern and fossil bones – Proxies for vertebrate provenance and taphonomy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 75, 5951–5970.

- V -

- van de Flierdt, T., Frank, M., 2010. Neodymium isotopes in paleoceanography Introduction. *Quaternary Science Reviews* 29, 2439–2441.
- Van De Flierdt, T., Frank, M., Lee, D.C., Halliday, A.N., Reynolds, B.C., Hein, J.R., 2004. New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 3827–3843.
- van de Flierdt, T., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Roy, M., Frank, M., Halliday, A.N., 2007. Global neodymium-hafnium isotope systematics – Revisited. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 432–441.
- van de Flierdt, T., Pahnke, K., Amakawa, H., Andersson, P., Basak, C., Coles, B., Colin, C., Crocket, K., Frank, M., Frank, N., Goldstein, S.L., Goswami, V., Haley, B.A., Hathorne, E.C., Hemming, S.R., Henderson, G.M., Jeandel, C., Jones, K., Kreissig, K., Lacan, F., Lambelet, M., Martin, E.E., Newkirk, D.R., Obata, H., Pena, L., Piotrowski, A.M., Pradoux, C., Scher, H.D., Schoberg, H., Singh, S.K., Stichel, T., Tazoe, H., Vance, D., Yang, J.J., Partici, G.I., 2012. GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 1: reproducibility of results for the international intercomparison. *Limnology and Oceanography - Methods* 10, 234–251.
- van de Schootbrugge, B., Follmi, K.B., Bulot, L.G., Burns, S.J., 2000. Paleoceanographic changes during the early Cretaceous (Valanginian-Hauterivian): evidence from oxygen and carbon stable isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 181, 15–31.
- Vance, D., Burton, K., 1999. Neodymium isotopes in planktonic foraminifera: a record of the response of continental weathering and ocean circulation rates to climate change. *Earth and Planetary Science Letters* 173, 365–379.
- Vance, D., Scrivner, A.E., Beney, P., Staubwasser, M., Henderson, G.M., Slowey, N.C., 2004. The use of foraminifera as a record of the past neodymium isotope composition of seawater. *Paleoceanography* 19.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* 161, 59–88.
- Vennemann, T.W., Hegner, E., 1998. Oxygen, strontium, and neodymium isotope composition of fossil shark teeth as a proxy for the palaeoceanography and palaeoclimatology of the Miocene northern Alpine Paratethys. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 142, 107–121.
- Vérard, C., Flores, K., Stampfli, G., 2012. Geodynamic reconstructions of the South America-Antarctica plate system. *Journal of Geodynamics* 53, 43–60.
- Via, R.K., Thomas, D.J., 2006. Evolution of Atlantic thermohaline circulation: Early Oligocene onset of deep-water production in the North Atlantic. *Geology* 34, 441–444.
- Voigt, S., 2008. Palaeoceanography: Saline water sinking. *Nature Geoscience* 1, 423–424.
- Voigt, S., Jung, C., Friedrich, O., Frank, M., Teschner, C., Hoffmann, J., 2013. Tectonically restricted deep-ocean circulation at the end of the Cretaceous greenhouse. *Earth and Planetary Science Letters* 369, 169–177.
- von Blanckenburg, F., 1999. Perspectives: Paleoceanography – Tracing past ocean circulation? *Science* 286, 1862–1863.
- von Blanckenburg, F., Nägler, T.F., 2001. Weathering versus circulation-controlled changes in radiogenic isotope tracer composition of the Labrador Sea and North Atlantic Deep Water. *Paleoceanography* 16, 424–434.

- W -

- Wallmann, K., 2001. Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO₂ and climate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65, 3005–3025.
- Webb, G.E., Kamber, B.S., 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 64, 1557–1565.
- Werner, K., Frank, M., Teschner, C., Müller, J., Spielhagen, R.F., 2013. Neoglacial change in deep water exchange and increase of sea-ice transport through eastern Fram Strait: evidence from radiogenic isotopes. *Quaternary Science Reviews* xxx, 1–18.
- Whitechurch, H., Montigny, R., Sevigny, J.H., Storey, M., Salters, V.J.M., 1992. K-Ar and ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages of central Kerguelen Plateau basalts. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 120: College Station, TX (Ocean Drilling Program)*, 71–77.
- Whittaker, S.G., Kyser, T.K., 1993. Variations in the neodymium and strontium isotopic composition and REE content of molluscan shells from the Cretaceous Western Interior seaway. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 4003–4014.
- Wilson, D.J., Piotrowski, A.M., Galy, A., Clegg, J.A., 2013. Reactivity of neodymium carriers in deep sea sediments: Implications for boundary exchange and paleoceanography. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 109, 197–221.
- Woo, K.S., Anderson, T.F., Railsback, L.B., Sandberg, P.A., 1992. Oxygen isotope evidence for high-salinity surface seawater in the mid-Cretaceous Gulf of Mexico: implications for warm, saline deepwater formation. *Paleoceanography* 7, 673–685.
- Wright, J., 1990. Conodont geochemistry: A key to the Paleozoic. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg* 118, 277–305.
- Wright, J., Schrader, H., Holser, W. T., 1987. Palaeoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 51, 631–644.
- Wright, J., Seymour, R.S., Shaw, H.F., 1984. REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment. *Geological Society of America Special Papers* 196, 325–340.

- Y -

- Yang, S., Galbraith, E.D., Palter, J., 2013. Coupled climate impacts of the Drake Passage and the Panama Seaway. *Climate Dynamics*, doi: 10.1007/s00382-013-1809-6.

- Z -

- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K., 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science* 292, 686–693.
- Zhang, Y., Lacan, F., Jeandel, C., 2008. Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Research, Part 2, Topical Studies in Oceanography* 55 (5-7), 638–652.
- Zheng, X.Y., Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Ward, D.J., Henderson, G.M., 2013. Changing ocean circulation and hydrothermal inputs during Ocean Anoxic Event 2 (Cenomanian-Turonian): Evidence from Nd-isotopes in the European shelf sea. *Earth and Planetary Science Letters* 375, 338–348.

Annexes

Annexe 1 : Liste des échantillons utilisés durant cette thèse pour les analyses du contenu en terres rares et de la composition isotopique en néodyme, et contributeurs ayant fourni le matériel.

Echantillon	Identifiant analytique ¹	Matériel analysé	Localisation moderne	Age stratigraphique	Estimations d'âge absolu (Ma) ²	Analyses	Contributeur
2201 イ	2201 b	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	82,76	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2202 ア	2202 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	82,95	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2203 ア	2203 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	83,00	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2203 エ	2203 d	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	83,09	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2204 ア	2204 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	83,15	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2204 ウ (2001)	2204 c (2001)	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	83,27	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2204 エ (2001)	2204 d (2001)	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	83,31	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2207 エ	2207 d	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	83,39	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2207 イ	2207 b	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Campanian	83,41	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2219' ア	2219' a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian	84,00	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2221' ウ	2221' c	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian	84,23	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2224 ア	2224 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian	84,57	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2225' イ	2225' b	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian	84,65	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2226 ウ	2226 c	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian	84,82	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2227 ア	2227 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian	85,05	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2229' ア	2229' a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian	85,40	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2230 ア	2230 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian/Coniacian transition	85,56	REEs / εNd(t)	K. Moriya
2230 イ	2230 b	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Santonian/Coniacian transition	85,66	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1302 カ	1302 f	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	85,73	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1304 ア (2001)	1304 a (2001)	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	85,96	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1305' ア	1305' a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	86,09	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1307 ア	1307 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	86,21	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1308 ア	1308 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	86,32	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1309 ア	1309 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	86,58	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1310' ア	1310' a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	87,01	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1312 ア	1312 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	87,26	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1314 ア	1314 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	87,57	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1328 ア	1328 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	88,12	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1329 ア	1329 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	88,35	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1330 ア	1330 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	88,63	REEs / εNd(t)	K. Moriya
1344 ア	1344 a	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Turonian	90,37	REEs / εNd(t)	K. Moriya
SK021	SK021	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Turonian	92,02	REEs / εNd(t)	K. Moriya
SK019	SK019	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Turonian	92,19	REEs / εNd(t)	K. Moriya
SK011	SK011	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Turonian	93,02	REEs / εNd(t)	K. Moriya
SK 005	SK005	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Turonian	93,15	REEs / εNd(t)	K. Moriya
SK 048	SK048	Fish debris	Hokkaidō (Japan)	Turonian	93,33	REEs / εNd(t)	K. Moriya
M337	M337	Detrital fraction	Hokkaidō (Japan)	Campanian	83,02	REEs / εNd(t)	K. Moriya
M325	M325	Detrital fraction	Hokkaidō (Japan)	Santonian	84,19	REEs / εNd(t)	K. Moriya
M011	M011	Detrital fraction	Hokkaidō (Japan)	Coniacian	87,57	REEs / εNd(t)	K. Moriya
T079	T079	Detrital fraction	Hokkaidō (Japan)	Turonian	93,03	REEs / εNd(t)	K. Moriya
T017	T017	Detrital fraction	Hokkaidō (Japan)	Cenomanian	96,84	REEs / εNd(t)	K. Moriya
Cum 8	Cum 8	Fish teeth	Alberta (Canada)	Lower Campanian	82,10	REEs	W. Hutchinson, collections du Canadian Museum of Nature (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Cum 10	Cum 10-a	Fish teeth	Bullock County (Alabama, USA)	Lowermost Campanian	82,85	REEs	D.R. Schwimer (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Case 4	Case 4-a	Fish teeth	Worland (Wyoming, USA)	Upper Campanian	74,25	REEs / εNd(t)	G. Case (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)

Annexes

Col 2	Col 2-a (1)	Fish teeth	Commerce (Texas, USA)	Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	E. Collier (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Col 2	Col 2-a (2)	Fish teeth	Commerce (Texas, USA)	Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	E. Collier (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Col 4	Col 4-a	Fish teeth	Lamar County (Texas, USA)	Campanian	77,85	REEs / εNd(t)	E. Collier (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Par 1	Par 1	Fish teeth	Inversand Marl Pit (New Jersey, USA)	Uppermost Maastrichtian	67,95	REEs / εNd(t)	D.C. Parris, collections du New Jersey State Museum (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Case 6	Case 6-a	Fish teeth	Hop Brook (New Jersey, USA)	Middle Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	G. Case (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Case 1	Case 1-a	Fish teeth	Willow Brook (New Jersey, USA)	Lower Maastrichtian	71,00	REEs / εNd(t)	G. Case (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Par 5	Par 5 (1)	Fish teeth	Ellisdale (New Jersey, USA)	Campanian	77,85	REEs / εNd(t)	D.C. Parris, collections du New Jersey State Museum (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Par 5	Par 5 (2)	Fish teeth	Ellisdale (New Jersey, USA)	Campanian	77,85	REEs	D.C. Parris, collections du New Jersey State Museum (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Mar 1	Mar 1	Fish teeth	Las Tablas (Chile)	Upper Campanian-Lower Maastrichtian	73,15	REEs	M. Suarez (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
Mar 2	Mar 2	Fish teeth	Algarrobo (Chile)	Upper Campanian-Lower Maastrichtian	73,15	REEs / εNd(t)	M. Suarez (par l'intermédiaire d'E. Pucéat)
IS CSG 2301-2B	IS CSG 2301-2B	Fish teeth	Seymour Island (Antarctica)	Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	E. Robert et F.A. Mourgues
LdB Fm	LdB Fm	Fish teeth	Seymour Island (Antarctica)	Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	E. Robert et F.A. Mourgues
11-BP-01	11-BP-01	Detrital fraction	Seymour Island (Antarctica)	Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	E. Robert et F.A. Mourgues
11-LB2-10	11-LB2-10	Detrital fraction	Seymour Island (Antarctica)	Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	E. Robert et F.A. Mourgues
11-QL-10 (i)	11-QL-10 (i)	Detrital fraction	Seymour Island (Antarctica)	Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	E. Robert et F.A. Mourgues
11-Sy-10 (i)	11-Sy-10 (i)	Detrital fraction	Seymour Island (Antarctica)	Maastrichtian	69,05	REEs / εNd(t)	E. Robert et F.A. Mourgues
GE 140	GE 140	Fish teeth	Gabal Ekma, Sinaï (Egypt)	Upper Santonian	84,40	REEs	B. Bomou
GE 58	GE 58	Fish teeth	Gabal Ekma, Sinaï (Egypt)	Coniacian-Santonian boundary	85,95	REEs / εNd(t)	B. Bomou
GE 52	GE 52 (1)	Fish teeth	Gabal Ekma, Sinaï (Egypt)	Coniacian-Santonian boundary	86,30	REEs / εNd(t)	B. Bomou
GE 52	GE 52 (2)	Fish teeth	Gabal Ekma, Sinaï (Egypt)	Coniacian-Santonian boundary	86,30	REEs / εNd(t)	B. Bomou
GE 41	GE 41	Fish teeth	Gabal Ekma, Sinaï (Egypt)	Uppermost Coniacian	86,70	REEs	B. Bomou
GE 33	GE 33	Fish teeth	Gabal Ekma, Sinaï (Egypt)	Upper Coniacian	87,10	REEs / εNd(t)	B. Bomou
152-9-1, 98-100	Δ 152-02*	Fish debris	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Paleocene	62,19	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-14-1, 120-122	Δ 152-03	Fish debris	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Maastrichtian	66,97	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-6-3, 50-52	152-01 (H2O)	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Paleocene	59,00	REEs	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-6-3, 50-52	152-01 (calgon)	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Paleocene	59,00	REEs	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-6-3, 50-52	152-01 (NaOCl)	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Paleocene	59,00	REEs	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-6-3, 50-52	152-01*	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Paleocene	59,00	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-9-1, 98-100	152-02*	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Paleocene	62,19	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-14-1, 120-122	152-03 (1)	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Maastrichtian	66,97	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-14-1, 120-122	152-03 (2)	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Maastrichtian	66,97	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-16-1, 120-122	152-04	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Maastrichtian	69,13	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-18-1, 50-52	152-05	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Maastrichtian	71,56	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-21-1, 90-92	152-06	Foraminifera coatings	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Campanian	75,36	REEs	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-6-3, 50-52	RT 152-01	Detrital fraction	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Paleocene	59,00	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-9-1, 98-100	RT 152-02	Detrital fraction	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Paleocene	62,19	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-14-1, 120-122	RT 152-03	Detrital fraction	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Maastrichtian	66,97	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-16-1, 120-122	RT 152-04	Detrital fraction	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Maastrichtian	69,13	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-18-1, 50-52	RT 152-05	Detrital fraction	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Maastrichtian	71,56	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
152-21-1, 90-92	RT 152-06	Detrital fraction	Leg 15 site 152 (Nicaraguan Rise)	Campanian	75,36	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
258-5-2, 50-52	Δ 258-02	Fish debris	Leg 26 site 258 (N Naturaliste Plateau)	Santonian	85,70	REEs / εNd(t)	IODP Kochi Core Repository, Japan
258-7-1, 107-109	Δ 258-07	Fish debris	Leg 26 site 258 (N Naturaliste Plateau)	Coniacian	87,06	REEs / εNd(t)	IODP Kochi Core Repository, Japan
258-12-4, 114-116	Δ 258-14	Fish debris	Leg 26 site 258 (N Naturaliste Plateau)	Turonian	91,85	REEs / εNd(t)	IODP Kochi Core Repository, Japan
258-13-2, 39,5-41,5	Δ 258-21	Fish debris	Leg 26 site 258 (N Naturaliste Plateau)	Turonian	92,94	REEs / εNd(t)	IODP Kochi Core Repository, Japan
258-5-2, 50-52	258-02	Foraminifera coatings	Leg 26 site 258 (N Naturaliste Plateau)	Santonian	85,70	REEs / εNd(t)	IODP Kochi Core Repository, Japan
258-7-1, 107-109	258-07	Foraminifera coatings	Leg 26 site 258 (N Naturaliste Plateau)	Coniacian	87,06	REEs / εNd(t)	IODP Kochi Core Repository, Japan

Annexes

323-15-6, 70-72	Δ 323-02	Fish debris	Leg 35 site 323 (Bellingshausen Abyssal Plain)	Paleocene	63,24	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
323-17-6, 140-142	Δ 323-07	Fish debris	Leg 35 site 323 (Bellingshausen Abyssal Plain)	Maastrichtian	66,99	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
323-18-2, 112-114	Δ 323-09	Fish debris	Leg 35 site 323 (Bellingshausen Abyssal Plain)	Maastrichtian	69,40	REEs	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
323-18-5, 110-112	Δ 323-15	Fish debris	Leg 35 site 323 (Bellingshausen Abyssal Plain)	Maastrichtian	70,25	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-11X-3, 60-62	Δ 690-08	Fish debris	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Paleocene	59,04	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-18X-5, 50-52	Δ 690-25	Fish debris	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	69,93	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-11X-1, 20-22	690-01	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Paleocene	58,77	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-11X-1, 70-72	690-02*	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Paleocene	58,81	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-11X-3, 60-62	690-08	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Paleocene	59,04	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-13X-5, 67-69	690-15	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Paleocene	62,51	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-15X-5, 70-72	690-21	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	66,00	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-16X-2, 130-132	690-22	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	66,82	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-17X-2, 10-12	690-23 (1)	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	67,93	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-17X-2, 10-12	690-23 (2)	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	67,93	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-18X-2, 50-52	690-24 (1)	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	69,31	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-18X-2, 50-52	690-24 (2)	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	69,31	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-18X-5, 50-52	690-25	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	69,93	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-19X-2, 70-72	690-26	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	71,42	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-19X-4, 70-72	690-27	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	71,79	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-19X-6, 70-72	690-28	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Campanian	72,14	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-20X-2, 66-68	690-29	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Campanian	72,56	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-20X-4, 70-72	690-30	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Campanian	72,92	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-20X-6, 70-72	690-31	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Campanian	73,26	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-22X-1, 70-71	690-34	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Campanian	74,98	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-22X-3, 70-72	690-35	Foraminifera coatings	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Campanian	75,71	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-11X-1, 20-22	RT 690-01	Detrital fraction	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Paleocene	58,77	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-11X-1, 70-72	RT 690-02	Detrital fraction	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Paleocene	58,81	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-11X-3, 60-62	RT 690-08 (HH)	Detrital fraction	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Paleocene	59,04	REEs	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-16X-2, 130-132	RT 690-22	Detrital fraction	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	66,82	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-17X-2, 10-12	RT 690-23	Detrital fraction	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	67,93	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-18X-2, 50-52	RT 690-24	Detrital fraction	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	69,31	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-18X-2, 50-52	RT 690-24 (HH)	Detrital fraction	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Maastrichtian	69,31	REEs	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
690C-22X-1, 70-71	RT 690-34	Detrital fraction	Leg 113 site 690 (Maud Rise)	Campanian	74,98	REEs / εNd(t)	IODP Gulf Coast Repository, Texas, USA
700B-30R-1, 79-81	700-03	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Paleocene	60,39	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-34R-2, 72-73,5	700-08	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Paleocene	64,18	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-38R-5, 70-71,5	700-12	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Maastrichtian	67,82	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-43R-1, 101,5-103	700-15	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Maastrichtian	71,40	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-48R-2, 49,5-51	700-19	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Campanian	75,41	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-49R-5, 20,5-22	700-22	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Campanian	76,78	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-51R-2, 20-21,5	700-27	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Santonian	85,26	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-51R-5, 71,5-73	700-32	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Coniacian	86,56	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-53R-1, 69-70,5	700-36	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Coniacian	88,17	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-54R-1, 71-72,5	700-39	Foraminifera coatings	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Coniacian	89,35	REEs / εNd(t)	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-34R-2, 72-73,5	RT 700-08 (HH)	Detrital fraction	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Paleocene	64,18	REEs	IODP Bremen Core Repository, Germany
700B-43R-1, 101,5-103	RT 700-15 (HH)	Detrital fraction	Leg 114 site 700 (East Georgia Basin)	Maastrichtian	71,40	REEs	IODP Bremen Core Repository, Germany

¹ Les mentions "(1)" et "(2)" indiquent des doubles analytiques. Les identifiants des échantillons DSDP/ODP sont présentés selon la nomenclature "Hole-core-section, interval (cm)".

² Ages absolus calibrés selon la GTS2012 (Gradstein et al., 2012). Les détails des calculs sont rassemblés dans l'**Annexe 7**.

Annexe 2 : Table des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ mesurées à partir des échantillons de la thèse.

Sample ID	Analytical sample ID ¹	Material	Depth (mbsf)	Age (Ma) ²	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	error ³	$\epsilon_{Nd(0)}$ ³	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd ⁴	$\epsilon_{Nd(t)}$	2 σ
Hokkaido, Japan										
2201 イ	2201 b	Fish debris		82,76	0,512613	0,000016	-0,33	0,1519	0,14	0,31
2202 ア	2202 a	Fish debris		82,95	0,512619	0,000013	-0,22	0,1591	0,17	0,25
2203 ア	2203 a	Fish debris		83,00	0,512366	0,000013	-5,16	0,1610	-4,79	0,26
2203 エ	2203 d	Fish debris		83,09	0,512339	0,000012	-5,67	0,1594	-5,29	0,24
2204 ア	2204 a	Fish debris		83,15	0,512455	0,000022	-3,41	0,1615	-3,04	0,43
2204 ウ (2001)	2204 c (2001)	Fish debris		83,27	0,512524	0,000004	-2,07	0,1693	-1,79	0,08
2204 エ (2001)	2204 d (2001)	Fish debris		83,31	0,512503	0,000007	-2,49	0,1569	-2,07	0,13
2207 エ	2207 d	Fish debris		83,39	0,512530	0,000022	-1,96	0,1711	-1,70	0,43
2207 イ	2207 b	Fish debris		83,41	0,512527	0,000007	-2,01	0,1605	-1,63	0,14
2219' ア	2219' a	Fish debris		84,00	0,512642	0,000007	0,24	0,1701	0,52	0,13
2221' ウ	2221' c	Fish debris		84,23	0,512536	0,000006	-1,83	0,1767	-1,62	0,12
2224 ア	2224 a	Fish debris		84,57	0,512499	0,000009	-2,55	0,1732	-2,31	0,18
2225' イ	2225' b	Fish debris		84,65	0,512516	0,000009	-2,23	0,1687	-1,94	0,18
2226 ウ	2226 c	Fish debris		84,82	0,512496	0,000011	-2,61	0,1685	-2,32	0,21
2227 ア	2227 a	Fish debris		85,05	0,512528	0,000007	-2,00	0,1647	-1,66	0,14
2229' ア	2229' a	Fish debris		85,40	0,512483	0,000007	-2,87	0,1615	-2,50	0,13
2230 ア	2230 a	Fish debris		85,56	0,512479	0,000006	-2,94	0,1609	-2,56	0,12
2230 イ	2230 b	Fish debris		85,66	0,512476	0,000008	-3,01	0,1694	-2,72	0,15
1302 カ	1302 f	Fish debris		85,73	0,512521	0,000008	-2,13	0,1501	-1,63	0,16
1304 ア (2001)	1304 a (2001)	Fish debris		85,96	0,512524	0,000011	-2,06	0,1695	-1,77	0,22
1305' ア	1305' a	Fish debris		86,09	0,512358	0,000008	-5,31	0,1566	-4,88	0,17
1307 ア	1307 a	Fish debris		86,21	0,512548	0,000011	-1,59	0,1631	-1,23	0,21
1308 ア	1308 a	Fish debris		86,32	0,512534	0,000013	-1,88	0,1607	-1,49	0,26
1309 ア	1309 a	Fish debris		86,58	0,512592	0,000016	-0,73	0,1530	-0,26	0,31
1310' ア	1310' a	Fish debris		87,01	0,512518	0,000008	-2,18	0,1558	-1,74	0,15
1312 ア	1312 a	Fish debris		87,26	0,512546	0,000009	-1,64	0,1604	-1,24	0,17
1314 ア	1314 a	Fish debris		87,57	0,512524	0,000008	-2,07	0,1575	-1,64	0,15
1328 ア	1328 a	Fish debris		88,12	0,512561	0,000013	-1,35	0,1565	-0,91	0,26
1329 ア	1329 a	Fish debris		88,35	0,512524	0,000011	-2,07	0,1562	-1,62	0,21
1330 ア	1330 a	Fish debris		88,63	0,512488	0,000008	-2,77	0,1508	-2,26	0,15
1344 ア	1344 a	Fish debris		90,37	0,512532	0,000008	-1,92	0,1606	-1,51	0,16
SK021	SK021	Fish debris		92,02	0,512574	0,000011	-1,10	0,1499	-0,56	0,22
SK019	SK019	Fish debris		92,19	0,512546	0,000007	-1,64	0,1428	-1,01	0,14
SK011	SK011	Fish debris		93,02	0,512591	0,000010	-0,77	0,1579	-0,32	0,20
SK 005	SK005	Fish debris		93,15	0,512477	0,000007	-2,99	0,1635	-2,60	0,13
SK 048	SK048	Fish debris		93,33	0,512477	0,000007	-2,98	0,1656	-2,62	0,13
M337	M337	Detrital fraction		83,02	0,512377	0,000007	-4,93	0,1169	-4,10	0,13
M325	M325	Detrital fraction		84,19	0,512388	0,000009	-4,72	0,1157	-3,86	0,17
M011	M011	Detrital fraction		87,57	0,512386	0,000007	-4,75	0,1143	-3,84	0,14
T079	T079	Detrital fraction		93,03	0,512413	0,000008	-4,24	0,1230	-3,38	0,16
T017	T017	Detrital fraction		96,84	0,512337	0,000007	-5,71	0,1185	-4,75	0,14
Wyoming										
Case 4	Case 4-a	Fish teeth		74,25	0,512149	0,000022	-9,53	0,1068	-8,53	0,43
Texas										
Col 2-a	Col 2-a (1)	Fish teeth		69,05	0,512295	0,000022	-6,68	0,1399	-6,03	0,43
Col 2-a	Col 2-a (2)	Fish teeth		69,05	0,512326	0,000022	-6,08	0,1392	-5,42	0,43
Col 4	Col 4-a	Fish teeth		77,85	0,512367	0,000013	-5,29	0,1097	-4,28	0,25
New Jersey										
Par 1	Par 1	Fish teeth		67,95	0,512209	0,000022	-8,38	0,1143	-7,51	0,43
Case 6	Case 6-a	Fish teeth		69,05	0,512132	0,000022	-9,86	0,1566	-9,36	0,43
Case 1	Case 1-a	Fish teeth		71,00	0,512145	0,000022	-9,61	0,1280	-8,84	0,43
Par 5	Par 5 (1)	Fish teeth		77,85	0,512101	0,000022	-10,47	0,1743	-10,10	0,43
Chile										
Mar 2	Mar 2	Fish teeth		73,15	0,512793	0,000013	3,03	0,1539	3,58	0,25
Seymour Island, Antarctica										
IS CSG 2301-2B	IS CSG 2301-2B	Fish teeth		69,05	0,512515	0,000008	-2,40	0,1548	-1,88	0,15
LdB Fm	LdB Fm	Fish teeth		69,05	0,512456	0,000006	-3,56	0,1630	-3,11	0,12
11-BP-01	11-BP-01	Detrital silicate		69,05	0,512188	0,000008	-8,77	0,1160	-7,92	0,15
11-LB2-10	11-LB2-10	Detrital silicate		69,05	0,512381	0,000006	-5,01	0,1285	-4,26	0,11
11-QL-10 (i)	11-QL-10 (i)	Detrital silicate		69,05	0,512465	0,000007	-3,37	0,1254	-2,60	0,13
11-Sy-10 (i)	11-Sy-10 (i)	Detrital silicate		69,05	0,512125	0,000008	-10,01	0,1138	-9,13	0,15
Sinai, Egypt										
GE 58	GE 58	Fish teeth		85,95	0,512318	0,000013	-6,24	0,1401	-5,47	0,25
GE 52	GE 52 (1)	Fish teeth		86,30	0,512341	0,000013	-5,80	0,1247	-4,85	0,25
GE 52	GE 52 (2)	Fish teeth		86,30	0,512276	0,000013	-7,07	0,1281	-6,16	0,25
GE 33	GE 33	Fish teeth		87,10	0,512355	0,000013	-5,51	0,1163	-4,47	0,25
Site 152										
152-9-1, 98-100	$\Delta 152-02^*$	Fish debris	229,99	62,19	0,512448	0,000013	-3,70	0,1557	-3,23	0,26

152-14-1, 120-122	Δ 152-03	Fish debris	277,21	66,97	0,512328	0,000022	-6,04	0,1279	-5,31	0,43
152-6-3, 50-52	152-01*	Foraminifera	204,51	59,00	0,512337	0,000011	-5,86	0,1192	-5,13	0,21
152-9-1, 98-100	152-02*	Foraminifera	229,99	62,19	0,512404	0,000011	-4,56	0,1246	-3,83	0,21
152-14-1, 120-122	152-03 (1)	Foraminifera	277,21	66,97	0,512284	0,000022	-6,91	0,1014	-5,95	0,43
152-14-1, 120-122	152-03 (2)	Foraminifera	277,21	66,97	0,512333	0,000022	-5,96	0,1080	-5,05	0,43
152-16-1, 120-122	152-04	Foraminifera	343,21	69,13	0,512296	0,000022	-6,67	0,1102	-5,76	0,43
152-18-1, 50-52	152-05	Foraminifera	407,51	71,56	0,512306	0,000022	-6,47	0,1077	-5,51	0,43
152-6-3, 50-52	RT 152-01	Detrital fraction	204,51	59,00	0,512438	0,000013	-3,90	0,1346	-3,29	0,25
152-9-1, 98-100	RT 152-02	Detrital fraction	229,99	62,19	0,512487	0,000013	-2,95	0,1326	-2,29	0,25
152-14-1, 120-122	RT 152-03	Detrital fraction	277,21	66,97	0,512388	0,000013	-4,88	0,1298	-4,16	0,25
152-16-1, 120-122	RT 152-04	Detrital fraction	343,21	69,13	0,512365	0,000013	-5,32	0,1277	-4,57	0,25
152-18-1, 50-52	RT 152-05	Detrital fraction	407,51	71,56	0,512391	0,000013	-4,82	0,1238	-4,00	0,25
152-21-1, 90-92	RT 152-06	Detrital fraction	453,91	75,36	0,512346	0,000013	-5,70	0,1245	-4,85	0,25

Site 258

26 258 5 2W 50-52	Δ 258-02	Fish debris	125,51	85,70	0,512219	0,000007	-8,17	0,1307	-7,30	0,14
26 258 7 1W 107-109	Δ 258-07	Fish debris	153,08	87,06	0,512179	0,000009	-8,96	0,1237	-8,00	0,17
26 258 12 4W 114-116	Δ 258-14	Fish debris	240,15	91,85	0,512228	0,000006	-8,01	0,1359	-7,15	0,12
26 258 13 2W 39,5-41,5	Δ 258-21	Fish debris	255,40	92,94	0,512143	0,000020	-9,66	0,1306	-8,73	0,38
26 258 5 2W 50-52	258-02	Foraminifera	125,51	85,70	0,512206	0,000010	-8,42	0,1240	-7,48	0,20
26 258 7 1W 107-109	258-07	Foraminifera	153,08	87,06	0,512155	0,000009	-9,41	0,1165	-8,38	0,17

Site 323

323-15-6, 70-72	Δ 323-02	Fish debris	663,21	63,24	0,512324	0,000007	-6,13	0,1345	-5,48	0,14
323-17-6, 140-142	Δ 323-07	Fish debris	682,91	66,99	0,512367	0,000007	-5,29	0,1424	-4,68	0,13
323-18-5, 110-112	Δ 323-15	Fish debris	700,11	70,25	0,512440	0,000008	-3,86	0,1280	-3,10	0,15

Site 690

113 690C 11X 3W 60-62	Δ 690-08	Fish debris	207,81	59,04	0,512185	0,000009	-8,83	0,1336	-8,21	0,18
113 690C 18X 5W 50-52	Δ 690-25	Fish debris	277,91	69,93	0,512123	0,000005	-10,05	0,1265	-9,27	0,10
113 690C 11X 1W 20-22	690-01	Foraminifera	204,41	58,77	0,512051	0,000022	-11,44	0,1167	-10,69	0,43
113 690C 11X 1W 70-72	690-02*	Foraminifera	204,91	58,81	0,512141	0,000008	-9,70	0,1239	-9,01	0,16
113 690C 11X 3W 60-62	690-08	Foraminifera	207,81	59,04	0,512162	0,000009	-9,28	0,1213	-8,57	0,17
113 690C 13X 5W 67-69	690-15	Foraminifera	230,28	62,51	0,512125	0,000008	-10,00	0,1260	-9,29	0,17
113 690C 15X 5W 70-72	690-21	Foraminifera	249,61	66,00	0,512097	0,000009	-10,56	0,1230	-9,79	0,17
113 690C 16X 2W 130-132	690-22	Foraminifera	255,31	66,82	0,512002	0,000022	-12,41	0,1135	-11,55	0,43
113 690C 17X 2W 10-12	690-23 (1)	Foraminifera	263,41	67,93	0,512058	0,000022	-11,32	0,1211	-10,51	0,43
113 690C 17X 2W 10-12	690-23 (2)	Foraminifera	263,41	67,93	0,512066	0,000022	-11,16	0,1179	-10,33	0,43
113 690C 18X 2W 50-52	690-24 (1)	Foraminifera	273,41	69,31	0,512056	0,000022	-11,35	0,1213	-10,53	0,43
113 690C 18X 2W 50-52	690-24 (2)	Foraminifera	273,41	69,31	0,512020	0,000022	-12,06	0,1177	-11,22	0,43
113 690C 18X 5W 50-52	690-25	Foraminifera	277,91	69,93	0,512085	0,000011	-10,79	0,1215	-9,97	0,22
113 690C 19X 2W 70-72	690-26	Foraminifera	283,31	71,42	0,512049	0,000007	-11,48	0,1215	-10,65	0,13
113 690C 19X 4W 70-72	690-27	Foraminifera	286,31	71,79	0,512089	0,000007	-10,71	0,1201	-9,86	0,14
113 690C 19X 6W 70-72	690-28	Foraminifera	289,31	72,14	0,512091	0,000008	-10,67	0,1223	-9,84	0,16
113 690C 20X 2W 66-68	690-29	Foraminifera	292,97	72,56	0,512051	0,000009	-11,45	0,1228	-10,61	0,18
113 690C 20X 4W 70-72	690-30	Foraminifera	296,01	72,92	0,512078	0,000008	-10,93	0,1217	-10,09	0,16
113 690C 20X 6W 70-72	690-31	Foraminifera	299,01	73,26	0,512102	0,000010	-10,45	0,1271	-9,65	0,20
113 690C 22X 1W 70-71	690-34	Foraminifera	310,81	74,98	0,512091	0,000022	-10,68	0,1192	-9,79	0,43
113 690C 22X 3W 70-72	690-35	Foraminifera	313,81	75,71	0,512066	0,000022	-11,16	0,1215	-10,28	0,43
113 690C 11X 1W 20-22	RT 690-01	Detrital fraction	204,41	58,77	0,512129	0,000013	-9,94	0,1217	-9,22	0,25
113 690C 11X 1W 70-72	RT 690-02	Detrital fraction	204,91	58,81	0,512247	0,000013	-7,63	0,1204	-6,91	0,25
113 690C 16X 2W 130-132	RT 690-22	Detrital fraction	255,31	66,82	0,512091	0,000013	-10,68	0,1309	-9,97	0,25
113 690C 17X 2W 10-12	RT 690-23	Residue	263,41	67,93	0,512106	0,000013	-10,38	0,1206	-9,57	0,25
113 690C 18X 2W 50-52	RT 690-24	Detrital fraction	273,41	69,31	0,512094	0,000013	-10,61	0,1232	-9,82	0,25
113 690C 22X 1W 70-71	RT 690-34	Detrital fraction	310,81	74,98	0,512088	0,000013	-10,74	0,1183	-9,84	0,25

Site 700

114 700B 30R 1W 79-81	700-03	Foraminifera	276,80	60,39	0,512175	0,000008	-9,02	0,1233	-8,31	0,16
114 700B 34R 2W 72-73,5	700-08	Foraminifera	316,23	64,18	0,512237	0,000010	-7,81	0,1221	-7,05	0,19
114 700B 38R 5W 70-71,5	700-12	Foraminifera	342,21	67,82	0,512153	0,000008	-9,46	0,1188	-8,64	0,15
114 700B 43R 1W 101,5-103	700-15	Foraminifera	384,02	71,40	0,512124	0,000009	-10,02	0,1126	-9,11	0,17
114 700B 48R 2W 49,5-51	700-19	Foraminifera	424,50	75,41	0,512196	0,000008	-8,63	0,1082	-7,63	0,15
114 700B 49R 5W 20,5-22	700-22	Foraminifera	438,21	76,78	0,512219	0,000012	-8,17	0,1163	-7,23	0,23
114 700B 51R 2W 20-21,5	700-27	Foraminifera	452,71	85,26	0,512252	0,000009	-7,53	0,1061	-6,40	0,17
114 700B 51R 5W 71,5-73	700-32	Foraminifera	457,72	86,56	0,512171	0,000008	-9,10	0,1090	-7,98	0,16
114 700B 53R 1W 69-70,5	700-36	Foraminifera	470,70	88,17	0,512219	0,000009	-8,18	0,0953	-6,89	0,18
114 700B 54R 1W 71-72,5	700-39	Foraminifera	480,22	89,35	0,512202	0,000007	-8,50	0,1021	-7,28	0,14

¹ Les mentions "(1)" et "(2)" indiquent des doubles analytiques. Les identifiants des échantillons DSDP/ODP sont présentés selon la nomenclature "Hole-core-section, interval (cm)".

² Ages absolus calibrés selon la GTS2012 (Gradstein et al., 2012). Les détails des calculs sont rassemblés dans l'Annexe 7.

³ $\epsilon_{Nd(t)} = \left[\frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}}_{\text{mesuré}} / \frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}}_{\text{CHUR}} - 1 \right] \times 10^4$, avec $\frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}}_{\text{CHUR}} = 0.512630$ (Bouvier et al., 2008).

⁴ Le rapport ${}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd}$ est calculé comme $\text{Sm}/\text{Nd} \times 0.6049$.

Annexe 3 : Table des concentrations en terres rares des échantillons de la thèse.

Sample ID	Analytical sample ID ¹	Material	Age (Ma) ²	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	HREE/LREE ³	MREE/MREE ³
Hokkaido, Japan																		
2201 イ	2201 b	Fish debris	82,82	362,74	717,54	97,05	443,31	111,35	28,63	144,21	19,30	112,35	20,44	51,60	34,73	4,59	1,14	2,23
2202 ア	2202 a	Fish debris	82,98	203,18	564,09	61,89	267,93	70,48	13,39	94,59	12,84	76,46	14,04	36,39	26,46	3,67	1,43	2,17
2203 ア	2203 a	Fish debris	83,03	282,18	968,93	92,13	417,82	111,20	22,25	147,45	18,75	108,08	19,10	47,98	31,82	4,25	1,17	2,42
2203 エ	2203 d	Fish debris	83,10	265,97	786,33	78,17	350,77	92,42	18,80	127,95	16,71	97,84	17,84	46,18	32,71	4,46	1,37	2,26
2204 ア	2204 a	Fish debris	83,16	136,06	479,90	46,07	203,69	54,39	11,65	57,39	9,01	49,10	8,98	21,95	14,53	2,02	1,10	2,22
2204 ウ (2001)	2204 c (2001)	Fish debris	83,25	217,13	698,35	76,84	348,31	97,50	20,14	126,04	16,90	96,99	17,46	42,95	28,04	3,59	1,25	2,51
2204 エ (2001)	2204 d (2001)	Fish debris	83,29	285,14	880,84	88,28	396,18	102,78	21,19	138,64	17,90	105,86	19,20	49,54	34,98	4,65	1,31	2,25
2207 エ	2207 d	Fish debris	83,35	61,22	202,57	24,13	109,06	30,85	6,21	32,80	5,48	30,09	5,33	12,66	8,53	1,14	1,25	2,43
2207 イ	2207 b	Fish debris	83,37	270,32	820,65	82,66	370,29	98,26	18,62	128,21	17,07	103,81	19,40	50,56	35,66	5,04	1,45	2,15
2219' ア	2219' a	Fish debris	83,86	238,91	743,67	97,57	445,27	125,19	27,90	152,14	21,26	117,73	18,97	42,12	23,02	2,82	0,86	3,02
2221' ウ	2221' c	Fish debris	84,06	307,52	950,58	136,36	641,65	187,48	44,45	220,91	30,76	155,56	23,20	48,50	26,74	3,54	0,73	3,29
2224 ア	2224 a	Fish debris	84,34	659,21	2180,50	285,10	1314,63	376,38	87,74	449,18	60,71	310,02	45,81	93,63	46,78	5,82	0,62	3,37
2225' イ	2225' b	Fish debris	84,41	225,76	737,39	93,12	418,17	116,61	27,23	138,91	18,31	91,29	13,56	27,64	13,93	1,69	0,56	3,25
2226 ウ	2226 c	Fish debris	84,55	123,61	411,84	50,78	231,75	64,56	13,77	77,27	9,28	45,96	6,82	15,17	9,21	1,25	0,66	2,92
2227 ア	2227 a	Fish debris	84,75	647,94	2044,58	275,74	1283,14	349,31	69,81	408,45	47,69	213,04	28,45	55,46	27,01	3,37	0,37	3,31
2229' ア	2229' a	Fish debris	85,05	652,93	2080,86	240,69	1088,92	290,76	57,06	342,25	39,02	199,02	32,44	77,15	49,43	6,72	0,73	2,53
2230 ア	2230 a	Fish debris	85,18	242,65	786,69	99,61	449,72	119,59	21,83	135,05	14,96	67,21	9,71	19,28	10,70	1,35	0,40	2,91
2230 イ	2230 b	Fish debris	85,26	845,14	3182,93	441,71	2114,30	592,03	133,36	679,28	83,99	377,33	48,24	82,75	29,60	3,38	0,28	3,89
1302 カ	1302 f	Fish debris	85,32	84,86	283,19	24,62	110,68	27,46	5,94	38,69	4,57	27,20	5,00	13,14	9,57	1,33	1,27	2,14
1304 ア (2001)	1304 a (2001)	Fish debris	85,51	86,23	282,66	26,64	118,82	33,30	7,50	48,35	6,76	42,83	8,50	23,36	18,57	2,62	2,29	1,96
1305' ア	1305' a	Fish debris	85,62	51,86	157,77	14,64	64,94	16,81	4,00	25,04	3,26	20,76	4,20	11,48	9,01	1,33	2,01	1,89
1307 ア	1307 a	Fish debris	85,72	133,67	434,16	41,29	188,45	50,81	11,42	71,70	9,87	61,95	12,13	32,86	25,53	3,63	2,02	2,00
1308 ア	1308 a	Fish debris	85,82	59,02	195,67	18,69	84,10	22,35	5,58	30,82	4,01	24,39	4,52	11,44	8,49	1,14	1,49	2,23
1309 ア	1309 a	Fish debris	86,02	347,14	1145,41	103,56	455,81	115,29	25,51	159,51	19,60	117,98	22,28	58,25	42,96	6,17	1,38	2,08
1310' ア	1310' a	Fish debris	86,36	190,58	614,15	53,94	240,32	61,92	13,64	86,72	10,71	63,54	12,10	31,82	22,65	3,16	1,37	2,14
1312 ア	1312 a	Fish debris	86,56	147,15	452,86	41,39	184,26	48,85	10,52	70,18	9,18	56,43	10,75	28,99	21,55	3,06	1,69	2,07
1314 ア	1314 a	Fish debris	86,81	241,28	748,00	67,94	301,39	78,48	17,07	110,68	13,54	82,26	15,33	41,06	29,82	4,27	1,44	2,11
1328 ア	1328 a	Fish debris	87,25	137,34	426,69	39,66	177,84	46,02	10,79	65,63	8,43	50,62	9,66	25,53	18,54	2,64	1,54	2,12
1329 ア	1329 a	Fish debris	87,42	178,97	570,91	52,19	230,57	59,55	13,27	82,39	10,36	62,78	11,76	31,11	22,20	3,11	1,41	2,13
1330 ア	1330 a	Fish debris	87,65	138,36	446,09	41,49	185,21	46,18	10,64	63,64	7,86	45,67	8,36	21,70	15,36	2,14	1,23	2,19
1344 ア	1344 a	Fish debris	89,03	370,19	1211,17	144,26	651,57	173,03	37,41	216,65	28,75	166,61	30,11	78,48	55,17	7,42	1,33	2,26
SK021	SK021	Fish debris	91,64	465,25	1526,29	148,22	659,15	163,36	36,52	224,79	27,98	165,43	31,01	81,22	59,79	8,58	1,36	2,10
SK019	SK019	Fish debris	91,88	217,02	599,48	58,14	254,92	60,17	14,03	86,47	10,50	64,54	12,93	35,39	27,58	4,08	1,53	1,83
SK011	SK011	Fish debris	93,02	255,66	822,46	93,66	416,08	108,62	26,34	142,16	19,06	115,18	21,91	58,77	44,83	6,51	1,67	2,03
SK005	SK005	Fish debris	93,12	103,24	335,25	38,94	173,72	46,95	11,16	60,86	8,69	51,85	9,70	26,30	19,66	2,80	1,76	2,10
SK048	SK048	Fish debris	93,26	39,46	115,97	13,80	63,04	17,26	4,32	22,93	3,43	21,29	4,11	10,80	8,47	1,19	2,06	2,04
M337	M337	Detrital fraction	83,04	28,57	67,84	7,27	26,98	5,22	1,06	4,53	0,68	4,08	0,82	2,42	2,41	0,35	1,06	1,11
M325	M325	Detrital fraction	84,02	30,18	70,11	7,68	28,44	5,44	1,11	4,64	0,68	4,10	0,82	2,40	2,37	0,35	1,00	1,11
M011	M011	Detrital fraction	86,81	24,41	57,29	6,01	22,02	4,16	0,85	3,62	0,55	3,38	0,70	2,10	2,13	0,32	1,14	1,05
T079	T079	Detrital fraction	93,02	22,81	49,70	5,43	20,36	4,14	0,93	3,80	0,58	3,48	0,71	2,10	2,08	0,31	1,21	1,15
T017	T017	Detrital fraction	95,55	24,51	54,39	5,87	21,80	4,27	0,97	3,84	0,58	3,50	0,72	2,13	2,13	0,32	1,15	1,11
Alberta, Canada																		
Cum 8	Cum 8	Fish teeth	82,10	5,94	17,63	2,13	9,18	2,58	0,56	2,67	0,42	2,29	0,41	1,06	0,85	0,16	1,50	1,91
Wyoming, USA																		
Case 4	Case 4-a	Fish teeth	74,25	193,48	289,37	48,25	173,79	30,69	8,93	32,98	5,61	38,28	8,97	27,43	27,37	4,03	1,83	1,01
Texas, USA																		
Col 2	Col 2-a (1)	Fish teeth	69,05	57,41	266,86	18,85	81,58	18,86	4,72	19,15	2,76	15,62	3,11	8,03	5,74	0,86	1,07	1,76
Col 2	Col 2-a (2)	Fish teeth	69,05	82,32	393,43	25,92	111,73	25,71	6,30	25,34	3,79	21,05	4,20	10,94	7,95	1,13	1,04	1,73
Col 4	Col 4-a	Fish teeth	77,85	163,66	274,18	25,11	91,47	16,58	4,14	19,40	3,03	20,16	4,69	14,49	14,08	2,05	1,50	1,01

Annexes

Alabama, USA

Cum 10	Cum 10-a	Fish teeth	82,85	4,19	13,06	1,48	6,57	1,56	0,44	1,60	0,22	1,17	0,24	0,66	0,59	0,14	1,58	1,45
--------	----------	------------	-------	------	-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

New jersey, USA

Par 1	Par 1	Fish teeth	67,95	122,52	409,81	27,41	100,62	19,02	4,52	18,98	2,86	17,64	3,93	12,13	12,73	1,88	1,43	1,02
Case 6	Case 6-a	Fish teeth	69,05	46,42	205,24	16,56	70,43	18,23	4,24	17,41	2,59	13,97	2,59	6,86	5,47	0,92	1,21	1,77
Case 1	Case 1-a	Fish teeth	71,00	136,87	331,31	30,22	125,83	26,64	5,98	26,37	3,77	21,06	4,14	10,89	8,74	1,20	0,87	1,50
Par 5	Par 5 (1)	Fish teeth	77,85	24,64	88,34	8,84	40,54	11,68	2,96	13,53	2,09	12,06	2,47	6,60	5,21	0,76	2,00	1,92
Par 5	Par 5 (2)	Fish teeth	77,85	7,92	29,46	3,21	14,62	4,31	1,04	4,59	0,66	3,61	0,69	1,81	1,32	0,25	1,59	2,00

Chile

Mar 1	Mar 1	Fish teeth	73,15	4,87	21,39	2,01	9,23	2,99	0,86	3,53	0,60	3,51	0,72	1,95	1,61	0,29	2,98	1,83
Mar 2	Mar 2	Fish teeth	73,15	36,18	146,79	12,89	56,44	14,36	3,06	14,40	2,19	13,15	2,74	7,51	6,91	1,01	1,80	1,53

Seymour Island, Antarctica

IS CSG 2301-2B	IS CSG 2301-2B	Fish teeth	69,05	65,10	183,02	18,53	76,80	19,10	3,91	27,41	3,59	22,07	4,28	11,89	9,53	1,35	1,69	1,86
LdB Fm	LdB Fm	Fish teeth	69,05	208,88	666,45	65,46	252,75	66,66	13,20	86,47	10,99	62,31	10,58	27,27	22,77	2,98	1,17	2,09
11-BP-01	11-BP-01	Detrital fraction	69,05	32,31	72,13	8,54	32,22	6,18	1,31	5,37	0,81	4,92	0,99	2,91	2,87	0,42	1,11	1,12
11-LB2-10	11-LB2-10	Detrital fraction	69,05	25,54	67,27	8,57	34,03	7,23	1,49	6,05	0,90	5,28	1,03	2,97	3,01	0,44	1,20	1,24
11-QL-10 (i)	11-QL-10 (i)	Detrital fraction	69,05	32,88	79,91	9,72	38,16	7,91	1,68	6,88	1,00	5,74	1,09	3,02	2,75	0,39	0,95	1,33
11-Sy-10 (i)	11-Sy-10 (i)	Detrital fraction	69,05	30,14	67,20	7,89	29,41	5,53	1,13	4,69	0,70	4,26	0,87	2,60	2,62	0,39	1,09	1,06

Sinai, Egypt

GE 140	GE 140	Fish teeth	84,40	4,34	9,53	1,09	4,75	1,10	0,34	1,31	0,18	1,07	0,25	0,69	0,62	0,17	2,24	1,21
GE 58	GE 58	Fish teeth	85,95	126,43	229,10	31,84	136,74	31,67	9,77	35,77	5,44	31,51	6,46	16,10	11,16	1,50	1,12	1,85
GE 52	GE 52 (1)	Fish teeth	86,30	52,07	152,73	12,11	48,89	10,08	2,86	10,02	1,52	8,94	1,89	5,27	4,71	0,66	1,19	1,32
GE 52	GE 52 (2)	Fish teeth	86,30	22,67	65,19	5,89	24,87	5,27	1,50	5,31	0,78	4,55	0,95	2,65	2,34	0,34	1,25	1,39
GE 41	GE 41	Fish teeth	86,70	43,93	104,78	9,48	39,83	8,28	2,29	9,18	1,34	7,71	1,66	4,50	3,04	0,43	1,00	1,57
GE 33	GE 33	Fish teeth	87,10	156,92	230,21	27,44	111,17	21,38	6,47	24,67	3,64	21,97	4,71	12,38	8,86	1,16	0,91	1,47

Site 152

152-9-1, 98-100	Δ 152-02*	Fish debris	62,19	380,37	241,48	78,83	260,19	66,97	18,31	83,46	13,00	83,26	19,03	56,32	47,28	6,58	1,89	1,37
152-14-1, 120-122	Δ 152-03	Fish debris	66,97	246,23	104,28	69,19	328,43	69,47	17,45	89,50	12,22	72,69	15,83	42,10	27,51	4,25	1,33	1,81
152-6-3, 50-52	152-01 (H2O)	Foraminifera	59,00	2,76	2,38	0,49	2,77	0,44	0,08	0,49	0,08	0,51	0,12	0,39	0,50	0,08	2,49	0,86
152-6-3, 50-52	152-01 (calgon)	Foraminifera	59,00	2,20	1,80	0,38	2,29	0,33	0,07	0,37	0,06	0,40	0,10	0,31	0,41	0,07	2,55	0,81
152-6-3, 50-52	152-01 (NaOCl)	Foraminifera	59,00	2,96	2,61	0,56	3,03	0,51	0,11	0,57	0,09	0,59	0,14	0,43	0,52	0,09	2,39	0,93
152-6-3, 50-52	152-01*	Foraminifera	59,00	4,15	2,71	0,68	2,74	0,54	0,14	0,62	0,10	0,65	0,15	0,46	0,56	0,09	2,20	0,94
152-9-1, 98-100	152-02*	Foraminifera	62,19	5,77	3,59	0,96	3,98	0,82	0,21	0,97	0,15	1,04	0,24	0,76	0,98	0,16	2,72	0,89
152-14-1, 120-122 (1)	152-03 (1)	Foraminifera	66,97	7,10	2,44	0,97	4,45	0,75	0,18	0,90	0,15	0,99	0,24	0,76	0,84	0,13	2,04	0,92
152-14-1, 120-122 (2)	152-03 (2)	Foraminifera	66,97	7,83	2,58	1,05	4,59	0,82	0,21	1,03	0,16	1,05	0,26	0,79	0,85	0,13	1,91	0,97
152-16-1, 120-122	152-04	Foraminifera	69,13	10,34	3,23	1,47	6,47	1,18	0,29	1,49	0,23	1,53	0,37	1,11	1,15	0,17	1,89	1,04
152-18-1, 50-52	152-05	Foraminifera	71,56	5,32	2,35	0,72	3,14	0,56	0,14	0,73	0,11	0,76	0,18	0,56	0,56	0,08	1,87	1,03
152-21-1, 90-92	152-06	Foraminifera	75,36	3,90	1,85	0,52	2,61	0,42	0,10	0,57	0,09	0,60	0,15	0,45	0,44	0,07	1,95	1,04
152-6-3, 50-52	RT 152-01	Detrital fraction	59,00	7,09	8,48	1,88	8,22	1,83	0,34	1,97	0,29	1,77	0,37	1,04	0,84	0,12	1,41	1,53
152-9-1, 98-100	RT 152-02	Detrital fraction	62,19	16,89	17,44	3,43	14,58	3,20	1,65	3,60	0,54	3,37	0,75	2,11	1,83	0,26	1,54	1,37
152-14-1, 120-122	RT 152-03	Detrital fraction	66,97	38,33	22,71	9,55	43,37	9,31	2,22	11,02	1,56	9,54	2,04	5,38	4,00	0,64	1,35	1,62
152-16-1, 120-122	RT 152-04	Detrital fraction	69,13	23,78	12,60	5,67	25,99	5,49	1,31	6,98	0,96	5,86	1,26	3,37	2,50	0,37	1,37	1,66
152-18-1, 50-52	RT 152-05	Detrital fraction	71,56	9,86	4,76	1,75	7,66	1,57	0,78	2,06	0,28	1,75	0,39	1,10	0,93	0,16	1,54	1,36
152-21-1, 90-92	RT 152-06	Detrital fraction	75,36	7,94	4,18	1,43	6,40	1,32	0,30	1,95	0,26	1,66	0,38	1,11	0,99	0,19	2,08	1,28

Site 258

26 258 5 2W 50-52	Δ 258-02	Fish debris	85,70	1997,05	1737,44	605,03	2504,69	541,08	122,32	532,44	77,01	438,01	86,35	216,93	130,35	16,49	0,75	1,81
26 258 7 1W 107-109	Δ 258-07	Fish debris	87,06	2020,93	971,41	473,58	1934,68	395,75	94,62	476,58	67,87	414,07	88,64	233,57	161,66	23,12	1,10	1,62
26 258 12 4W 114-116	Δ 258-14	Fish debris	91,85	2101,18	2511,37	646,91	2745,62	616,93	142,03	645,67	91,27	518,86	102,79	256,27	160,61	21,95	0,87	1,88
26 258 13 2W 39,5-41,5	Δ 258-21	Fish debris	92,94	449,80	488,07	113,30	448,91	96,92	23,15	108,75	15,79	95,04	18,88	47,15	26,83	3,44	0,81	1,87
26 258 5 2W 50-52	258-02	Foraminifera	85,70	12,14	6,59	2,67	11,27	2,31	0,55	2,42	0,34	2,01	0,42	1,14	1,05	0,16	1,18	1,33
26 258 7 1W 107-109	258-07	Foraminifera	87,06	10,59	5,89	1,77	7,01	1,35	0,33	1,51	0,24	1,54	0,34	1,01	1,07	0,16	1,63	1,07

Site 323

Annexes

323-15-6, 70-72	Δ 323-02	Fish debris	63,24	722,79	482,97	210,72	830,28	184,59	43,45	184,43	27,71	163,74	31,70	80,50	58,25	7,68	0,93	1,70
323-17-6, 140-142	Δ 323-07	Fish debris	66,99	257,97	192,00	65,25	241,08	56,74	13,50	58,54	9,22	56,82	11,66	31,56	28,31	3,99	1,40	1,43
323-18-2, 112-114	Δ 323-09	Fish debris	69,40	3284,84	5334,92	944,93	3918,01	840,50	194,79	915,05	145,27	900,38	184,89	492,57	395,48	53,53	1,36	1,58
323-18-5, 110-112	Δ 323-15	Fish debris	70,25	2013,89	1411,65	507,43	2105,59	445,42	106,53	477,18	73,80	450,74	92,76	247,41	216,28	30,38	1,33	1,47
Site 690																		
690C-11X-3, 60-62	Δ 690-08	Fish debris	59,04	1418,06	2268,36	419,72	1698,56	375,01	84,45	388,81	56,63	332,38	67,80	173,71	122,22	17,08	1,00	1,69
690C-18X-5, 50-52	Δ 690-25	Fish debris	69,93	2224,01	2085,06	581,58	2347,03	490,68	103,87	512,01	74,35	444,01	93,81	244,85	172,71	25,03	1,00	1,56
690C-11X-1, 20-22	690-01	Foraminifera	58,77	5,29	10,40	1,19	5,44	1,05	0,23	1,06	0,17	1,00	0,21	0,63	0,62	0,09	1,52	1,20
690C-11X-1, 70-72	690-02*	Foraminifera	58,81	11,40	14,52	2,32	9,03	1,85	0,41	1,83	0,28	1,72	0,36	1,02	1,02	0,15	1,29	1,18
690C-11X-3, 60-62	690-08	Foraminifera	59,04	6,16	8,46	1,07	3,99	0,80	0,18	0,82	0,13	0,85	0,18	0,55	0,61	0,09	1,57	1,02
690C-13X-5, 67-69	690-15	Foraminifera	62,51	9,48	11,70	1,99	7,92	1,65	0,38	1,69	0,26	1,64	0,35	1,00	0,99	0,14	1,45	1,21
690C-15X-5, 70-72	690-21	Foraminifera	66,00	15,30	19,23	3,38	13,43	2,73	0,61	2,75	0,41	2,45	0,52	1,41	1,23	0,18	1,12	1,32
690C-16X-2, 130-132	690-22	Foraminifera	66,82	6,82	7,23	1,45	6,48	1,22	0,24	1,21	0,19	1,16	0,25	0,72	0,71	0,11	1,41	1,17
690C-17X-2, 10-12 (1)	690-23 (1)	Foraminifera	67,93	8,26	10,91	1,71	7,23	1,45	0,31	1,45	0,22	1,35	0,29	0,86	0,84	0,12	1,42	1,18
690C-17X-2, 10-12 (2)	690-23 (2)	Foraminifera	67,93	7,40	10,01	1,56	6,68	1,30	0,29	1,34	0,21	1,26	0,27	0,82	0,79	0,12	1,47	1,18
690C-18X-2, 50-52 (1)	690-24 (1)	Foraminifera	69,31	7,77	14,49	1,74	7,57	1,52	0,32	1,44	0,22	1,27	0,27	0,78	0,77	0,11	1,30	1,21
690C-18X-2, 50-52 (2)	690-24 (2)	Foraminifera	69,31	9,64	12,90	2,01	8,49	1,65	0,34	1,68	0,26	1,53	0,33	0,97	0,94	0,14	1,36	1,18
690C-18X-5, 50-52	690-25	Foraminifera	69,93	14,67	14,51	3,00	11,55	2,32	0,50	2,28	0,35	2,10	0,45	1,26	1,21	0,18	1,20	1,19
690C-19X-2, 70-72	690-26	Foraminifera	71,42	10,37	13,33	1,97	7,42	1,49	0,32	1,57	0,23	1,37	0,30	0,85	0,84	0,13	1,26	1,15
690C-19X-4, 70-72	690-27	Foraminifera	71,79	11,53	16,74	2,19	8,16	1,62	0,35	1,74	0,25	1,50	0,32	0,92	0,88	0,13	1,18	1,18
690C-19X-6, 70-72	690-28	Foraminifera	72,14	8,70	11,05	1,74	6,48	1,31	0,29	1,40	0,21	1,22	0,26	0,75	0,68	0,10	1,18	1,24
690C-20X-2, 66-68	690-29	Foraminifera	72,56	7,39	10,47	1,42	5,22	1,06	0,23	1,06	0,16	0,96	0,20	0,60	0,57	0,09	1,21	1,14
690C-20X-4, 70-72	690-30	Foraminifera	72,92	7,85	11,23	1,42	5,17	1,04	0,22	1,02	0,16	0,96	0,21	0,63	0,63	0,10	1,30	1,06
690C-20X-6, 70-72	690-31	Foraminifera	73,26	8,57	15,68	1,59	5,76	1,21	0,26	1,16	0,19	1,13	0,24	0,73	0,75	0,12	1,40	1,07
690C-22X-1, 70-71	690-34	Foraminifera	74,98	10,53	23,05	2,13	8,78	1,73	0,38	1,70	0,26	1,52	0,32	0,96	0,90	0,13	1,23	1,18
690C-22X-3, 70-72	690-35	Foraminifera	75,71	11,36	24,13	2,77	11,74	2,36	0,48	2,27	0,33	1,91	0,38	1,06	0,85	0,12	0,96	1,41
690C-11X-1, 20-22	RT 690-01	Detrital fraction	58,77	27,24	61,08	10,46	40,52	8,15	1,79	7,63	1,12	6,45	1,29	3,39	2,52	0,34	0,88	1,54
690C-11X-1, 70-72	RT 690-02	Detrital fraction	58,81	17,56	45,03	6,48	24,57	4,89	1,06	4,48	0,66	3,78	0,76	2,04	1,61	0,22	0,89	1,44
690C-11X-3, 60-62	RT 690-08 (HH)	Detrital fraction	59,04	51,88	96,01	14,84	60,42	12,84	3,30	12,24	1,83	10,49	2,10	5,45	4,07	0,55	0,91	1,57
690C-16X-2, 130-132	RT 690-22	Detrital fraction	66,82	63,50	85,58	19,58	82,10	17,77	3,90	17,56	2,45	13,96	2,78	7,22	5,20	0,84	0,95	1,62
690C-17X-2, 10-12	RT 690-23	Detrital fraction	67,93	25,50	36,93	11,44	45,19	9,01	1,91	8,56	1,26	7,34	1,47	3,86	2,83	0,37	0,92	1,59
690C-18X-2, 50-52	RT 690-24	Detrital fraction	69,31	26,22	42,17	11,37	45,54	9,27	1,99	8,76	1,28	7,40	1,48	3,80	2,79	0,38	0,91	1,62
690C-18X-2, 50-52	RT 690-24 (HH)	Detrital fraction	69,31	71,77	86,87	19,21	79,60	17,09	4,34	17,31	2,49	13,89	2,78	7,20	5,26	0,73	0,90	1,63
690C-22X-1, 70-71	RT 690-34	Detrital fraction	74,98	36,84	93,25	15,05	57,20	11,19	2,30	9,90	1,46	8,34	1,63	4,25	3,19	0,43	0,79	1,49
Site 700																		
700B-30R-1, 79-81	700-03	Foraminifera	60,39	6,34	11,88	1,03	3,68	0,75	0,18	0,78	0,14	0,93	0,21	0,68	0,80	0,12	2,10	0,90
700B-34R-2, 72-73,5	700-08	Foraminifera	64,18	8,88	17,28	1,46	5,35	1,08	0,26	1,18	0,20	1,33	0,30	0,91	0,96	0,14	1,79	1,03
700B-38R-5, 70-71,5	700-12	Foraminifera	67,82	10,28	10,62	1,80	6,62	1,30	0,30	1,36	0,23	1,43	0,32	0,93	0,95	0,14	1,48	1,08
700B-43R-1, 101,5-103	700-15	Foraminifera	71,40	15,43	14,29	2,41	8,27	1,54	0,35	1,67	0,27	1,74	0,39	1,17	1,30	0,19	1,45	0,96
700B-48R-2, 49,5-51	700-19	Foraminifera	75,41	8,54	11,83	1,23	4,08	0,73	0,17	0,85	0,13	0,84	0,19	0,56	0,63	0,09	1,33	0,94
700B-49R-5, 20,5-22	700-22	Foraminifera	76,78	12,21	21,80	2,07	7,28	1,40	0,33	1,51	0,22	1,37	0,29	0,87	1,00	0,15	1,34	1,00
700B-51R-2, 20-21,5	700-27	Foraminifera	85,26	12,09	21,56	1,80	5,87	1,03	0,23	1,02	0,18	1,15	0,25	0,74	0,76	0,11	1,14	0,94
700B-51R-5, 71,5-73	700-32	Foraminifera	86,56	11,46	17,88	1,80	6,16	1,11	0,25	1,09	0,18	1,11	0,24	0,72	0,74	0,11	1,13	0,96
700B-53R-1, 69-70,5	700-36	Foraminifera	88,17	15,52	24,47	1,88	6,92	1,09	0,26	1,13	0,18	1,19	0,27	0,86	0,98	0,15	1,24	0,79
700B-54R-1, 71-72,5	700-39	Foraminifera	89,35	14,48	24,86	2,17	7,17	1,21	0,28	1,16	0,20	1,25	0,28	0,89	1,00	0,15	1,24	0,83
700B-34R-2, 72-73,5	RT 700-08 (HH)	Detrital fraction	64,18	28,95	62,83	9,03	37,71	8,14	2,21	7,75	1,13	6,41	1,27	3,29	2,38	0,31	0,89	1,65
700B-43R-1, 101,5-103	RT 700-15 (HH)	Detrital fraction	71,40	64,37	78,52	18,71	79,28	16,97	4,07	15,74	2,21	12,14	2,35	5,92	3,97	0,54	0,71	1,67

¹ Les mentions "(1)" et "(2)" indiquent des doubles analytiques. Les identifiants des échantillons DSDP/ODP sont présentés selon la nomenclature "Hole-core-section, interval (cm)".
 'HH' indique un protocole modifié pour l'extraction des terres rares des échantillons de fraction détritique, à l'aide d'un leaching durant une nuit avec une solution de (15% AA+1M HH) sous agitation avant l'étape de fusion alcaline, au lieu d'une simple décarbonatation à l'AA.
² Ages absolus calibrés selon la GTS2012 (Gradstein et al., 2012). Les détails des calculs sont rassemblés dans l'**Annexe 7**.
³ Les calculs des rapports HREE/LREE et MREE/MREE* utilisent les concentrations en terres rares normalisées par rapport au "Post-Archean Australian Shale" (PAAS), avec HREE=(Tm)N+(Yb)N+(Lu)N, LREE=(La)N+(Pr)N+(Nd)N, MREE=(Gd)N+(Tb)N+(Dy)N,et MREE*=(HREE+LREE)/2. Les valeurs PAAS proviennent de Taylor & McLennan (1985).

Annexe 4 : Base de données des valeurs d' ϵ_{Nd} pour les sédiments modernes.

- Voir le fichier Excel « *A4 – Nd sédiments modernes.xls* » dans les Annexes électroniques, avec entre autres les coordonnées géographiques, la profondeur, les valeurs d' ϵ_{Nd} et les références des données. Ce fichier comprend la base de données présentée par Jeandel et al. (2007), avec mise à jour partielle effectuée durant cette thèse.

Annexe 5 : Base de données des concentrations de terres rares provenant de la littérature pour les différentes archives sédimentaires, l'eau de mer et les eaux de pores.

- Voir le fichier Excel « A5 - *Données TR de référence.xls* » dans les Annexes électroniques, comprenant les références des données, le détail des calculs de la normalisation au PAAS et des rapports HREE/LREE et MREE/MREE*.

Annexe 6 : Base de données des valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ disponibles dans la littérature pour l'ensemble du Crétacé et du Paléogène. La Figure VI.1 ci-dessous indique les positions des données.

- Voir le fichier Excel « *A6 - Nd Crétacé et Paléogène.xls* » dans les Annexes électroniques. La base de données comprend l'ensemble des données de la littérature pour des âges compris entre 145 et 23 Ma, avec les références des données, les âges et les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ publiés par les différents auteurs. Le fichier contient également le détail des calculs utilisés pour obtenir les valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ recalculées pour la thèse. Les données recalculées utilisent toutes les standards $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0,512630$ et $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0,1960$ de Bouvier et al. (2008), ainsi que les âges recalibrés selon la GTS2012 (Gradstein et al., 2012) dont le détail des calculs figure dans l'**Annexe 7**.

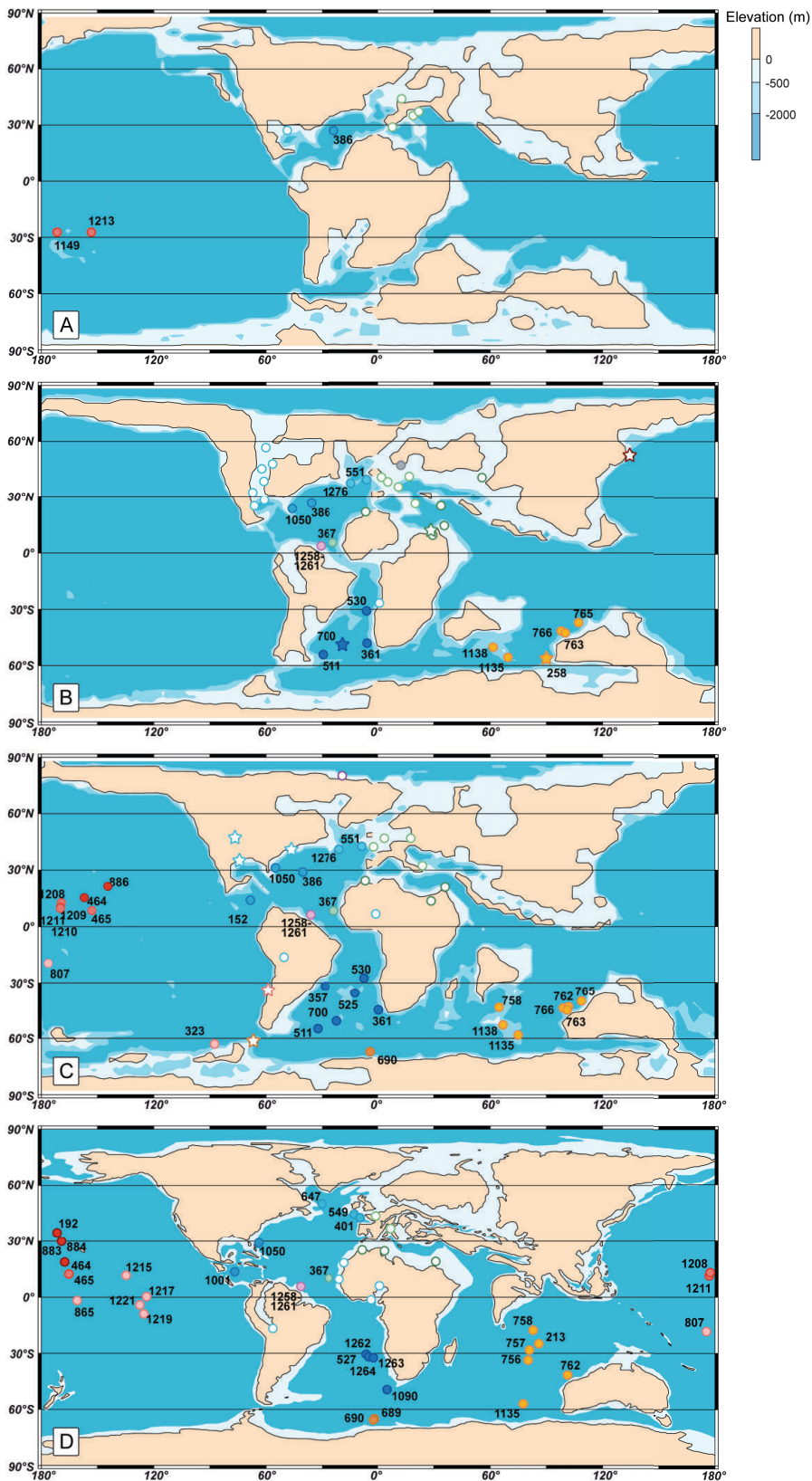


Figure VI.1. Evolution de la paléogéographie et localisation des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ entre 145 et 23 Ma pour les sites néritiques (fond blanc) et les sites océaniques (fond plein), compilées dans l'Annexe 6. (A) Données pour l'intervalle 145-110 Ma (position ~120 Ma). (B) Données pour l'intervalle 110-80 Ma (position ~95 Ma). (C) Données pour l'intervalle 80-60 Ma (position ~70 Ma). (D) Données pour l'intervalle 60-23 Ma (position ~50 Ma). Reconstitutions paléogéographiques d'après Sewall et al. (2007) (A-C) et Blakey (2009) (D). Position des sites océaniques d'après le site internet de l'ODSN (<http://www.odsn.de/odsn/services/paleomap/paleomap.html>). Les sites étudiés durant ce travail sont représentés par des étoiles.

Annexe 7 : Modèles d'âges absolus calibrés selon la GTS2012.

- Voir le dossier « *A7 - Modèles d'âges* » dans les Annexes électroniques, contenant les fichiers Excel relatifs aux différents Legs DSDP-ODP pour les sites océaniques, ou à un auteur en particulier pour les sites néritiques. Chaque fichier Excel rassemble les données biostratigraphiques, chimiostratigraphiques et/ou magnétostratigraphiques utilisées pour la construction du modèle d'âge, avec les extraits des données originales de la littérature et leurs références. Tous les âges absolus de ces données ont été recalibrés selon la GTS2012 (Gradstein et al., 2012). Les points d'ancrage sélectionnés ont été choisis comme ceux définissant les meilleures droites d'extrapolation linéaire au milieu de l'ensemble des données. Les relations âges-profondeur dans les sédiments ont été extrapolées linéairement entre ces points d'ancrage, et fournissent les âges recalculés utilisés dans la base de données de l'**Annexe 6**.

Annexe 8 : Calculs des moyennes valeurs d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ pour les intervalles du Cénomanién-Turonien, du Campanien et du Maastrichtien.

- Voir le fichier Excel « *A8 - Moyennes Nd intervalles.xls* » dans les Annexes électroniques. Pour chaque site géographique, les moyennes sont établies à l'aide des valeurs de la littérature recalculées (**Annexe 6**) et de celles de ce travail (**Annexe 2**), avec les âges calibrés selon la GTS2012. Ce fichier comprend :
 - L'intervalle Cénomanién-Turonien, correspondant aux données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ dont les âges sont compris entre 100,5 et 89,8 Ma.
 - L'intervalle du Campanien, avec les données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ d'âges compris entre 83,6 et 72,1 Ma.
 - L'intervalle correspondant au Maastrichtien, avec les données d' $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ d'âges compris entre 72,1 et 66,0 Ma.

Annexe 9 : Table des valeurs des standards utilisés pour la calibration des mesures de cette étude. Les valeurs mesurées pour le standard international La Jolla ont été calibrées au standard JNdi-1 (Tanaka et al., 2000).

		JNdi-1		La Jolla - normalised to JNdi-1			143Nd/144Nd		2σ
Date	# run	143Nd/144Nd	2σ	# run	143Nd/144Nd	2σ	La Jolla certified	0,511858	0,000007
							JNdi-1 certified	0,512115	0,000007
16/05/2011 (serie 1)	JNdi-1	0,512090	0,000007	LaJolla1	0,511857	0,000005			
	JNdi-2	0,512084	0,000004	LaJolla2	0,511853	0,000005			
	JNdi-3	0,512094	0,000005	LaJolla3	0,511861	0,000005			
	JNdi-4	0,512094	0,000005						
	JNdi-5	0,512086	0,000005						
	JNdi-6	0,512087	0,000006						
	JNdi-7	0,512083	0,000006						
	JNdi-8	0,512084	0,000005						
17/05/2011 (serie 2)	JNdi-1	0,512086	0,000005	LaJolla1	0,511862	0,000005			
	JNdi-2	0,512080	0,000007						
	JNdi-3	0,512088	0,000006						
	JNdi-4	0,512092	0,000005						
	JNdi-5	0,512090	0,000007						
	JNdi-6	0,512086	0,000006						
Average		0,512087	0,000008	Average	0,511858	0,000008			
23/09/2011 (serie 1)	JNdi-1	0,512086	0,000010	LaJolla1	0,511862	0,000006			
	JNdi-2	0,512102	0,000008	LaJolla2	0,511848	0,000009			
	JNdi-3	0,512086	0,000010						
	JNdi-4	0,512075	0,000011						
23/09/2011 (serie 2)	JNdi-1	0,512089	0,000012	LaJolla1	0,511857	0,000008			
	JNdi-2	0,512082	0,000010	LaJolla2	0,511862	0,000011			
	JNdi-3	0,512095	0,000008	LaJolla3	0,511872	0,000011			
	JNdi-4	0,512081	0,000008	LaJolla4	0,511851	0,000010			
	JNdi-5	0,512090	0,000009						
	JNdi-6	0,512079	0,000012						
	JNdi-7	0,512093	0,000011						
23/09/2011 (serie 3)	JNdi-1	0,512091	0,000007	LaJolla1	0,511863	0,000008			
	JNdi-2	0,512090	0,000006	LaJolla2	0,511852	0,000007			
	JNdi-3	0,512093	0,000008	LaJolla3	0,511860	0,000007			
	JNdi-4	0,512092	0,000006	LaJolla4	0,511866	0,000005			
	JNdi-5	0,512085	0,000007						
	JNdi-6	0,512083	0,000007						
	JNdi-7	0,512085	0,000007						
	JNdi-8	0,512089	0,000006						
	JNdi-9	0,512095	0,000007						
	JNdi-10	0,512094	0,000007						
	JNdi-11	0,512088	0,000008						
	JNdi-12	0,512087	0,000006						
	JNdi-13	0,512091	0,000006						
	JNdi-14	0,512087	0,000006						
Average		0,512088	0,000012	Average	0,511859	0,000015			
07/06/2012 (serie 1)	JNdi-1	0,512102	0,000008	LaJolla1	0,511871	0,000010			
	JNdi-2	0,512100	0,000023	LaJolla2	0,511840	0,000015			
	JNdi-3	0,512073	0,000043						
	JNdi-4	0,512093	0,000008						
	JNdi-5	0,512099	0,000010						
	JNdi-6	0,512080	0,000010						
	JNdi-7	0,512091	0,000006						
	JNdi-8	0,512098	0,000009						
	JNdi-9	0,512099	0,000009						
	JNdi-10	0,512102	0,000011						
	JNdi-11	0,512060	0,000010						
	JNdi-12	0,512088	0,000007						
	JNdi-13	0,512082	0,000009						
	JNdi-14	0,512082	0,000010						
	JNdi-15	0,512098	0,000010						
	JNdi-16	0,512088	0,000008						
	JNdi-17	0,512090	0,000009						
08/06/2012 (serie 2)	JNDI-1	0,512071	0,000004	La Jolla1	0,511850	0,000005			
	JNDI-2	0,512060	0,000004	La Jolla2	0,511854	0,000004			
	JNDI-3	0,512069	0,000006	La Jolla3	0,511852	0,000004			
	JNDI-4	0,512070	0,000005						
	JNDI-5	0,512071	0,000005						
	JNDI-6	0,512065	0,000004						
	JNDI-7	0,512073	0,000006						
	JNDI-8	0,512073	0,000005						
	JNDI-9	0,512084	0,000004						
	JNDI-10	0,512075	0,000006						
	JNDI-11	0,512077	0,000005						

	JNDi-12	0,512086	0,000005			
	JNDi-13	0,512075	0,000006			
	JNDi-14	0,512076	0,000005			
	Average	0,512082	0,000025	Average	0,511854	0,000022
18/12/2012 (serie 1)	JNDi-1	0,512096	0,000006	LaJolla1	0,511860	0,000011
	JNDi-2	0,512095	0,000008	LaJolla2	0,511867	0,000006
	JNDi-3	0,512096	0,000009	LaJolla3	0,511861	0,000010
	JNDi-4	0,512100	0,000008	LaJolla4	0,511867	0,000011
	JNDi-5	0,512076	0,000008	LaJolla5	0,511866	0,000008
	JNDi-6	0,512089	0,000007	LaJolla6	0,511860	0,000011
	JNDi-7	0,512095	0,000008	LaJolla7	0,511869	0,000009
	JNDi-8	0,512102	0,000006	LaJolla8	0,511875	0,000010
	JNDi-9	0,512097	0,000007	LaJolla9	0,511868	0,000011
	JNDi-10	0,512102	0,000009	LaJolla10	0,511872	0,000007
	JNDi-11	0,512107	0,000007	LaJolla11	0,511855	0,000010
	JNDi-12	0,512102	0,000008	LaJolla12	0,511848	0,000009
	JNDi-13	0,512111	0,000008	LaJolla13	0,511872	0,000009
	JNDi-14	0,512108	0,000009	LaJolla14	0,511875	0,000012
	JNDi-15	0,512092	0,000007	LaJolla15	0,511855	0,000009
	JNDi-16	0,512105	0,000005	LaJolla16	0,511863	0,000006
	JNDi-17	0,512095	0,000007			
	JNDi-18	0,512098	0,000007			
	JNDi-19	0,512114	0,000008			
	JNDi-20	0,512107	0,000008			
	JNDi-21	0,512099	0,000009			
	JNDi-22	0,512104	0,000006			
	JNDi-23	0,512099	0,000006			
	JNDi-24	0,512103	0,000006			
	JNDi-25	0,512099	0,000006			
	JNDi-26	0,512104	0,000008			
	JNDi-27	0,512096	0,000006			
	JNDi-28	0,512104	0,000006			
	JNDi-29	0,512100	0,000005			
	Average	0,512100	0,000014	Average	0,511865	0,000015

Annexe 10 : Base de données des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ pour l'ensemble du Crétacé et du Paléogène, et localisation des données. La Figure X.1 ci-dessous indique les positions des données.

- Voir le fichier Excel « *A10 - d18O-d13C Crétacé et Paléogène.xls* » dans les Annexes électroniques. Le fichier comprend :
- La base de données originale de Cramer et al. (2009), pour les données dont les âges absolus sont supérieurs à 23 Ma.
 - La base de données originale de Friedrich et al. (2012).
 - La compilation des deux précédentes bases de données, reprenant l'ensemble des données de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ de la littérature pour des âges compris entre 145 et 23 Ma. Les doublons ont été éliminés.
 - Un récapitulatif avec les références des données et des modèles d'âges, la localisation des sites et les détails des matériaux analysés.

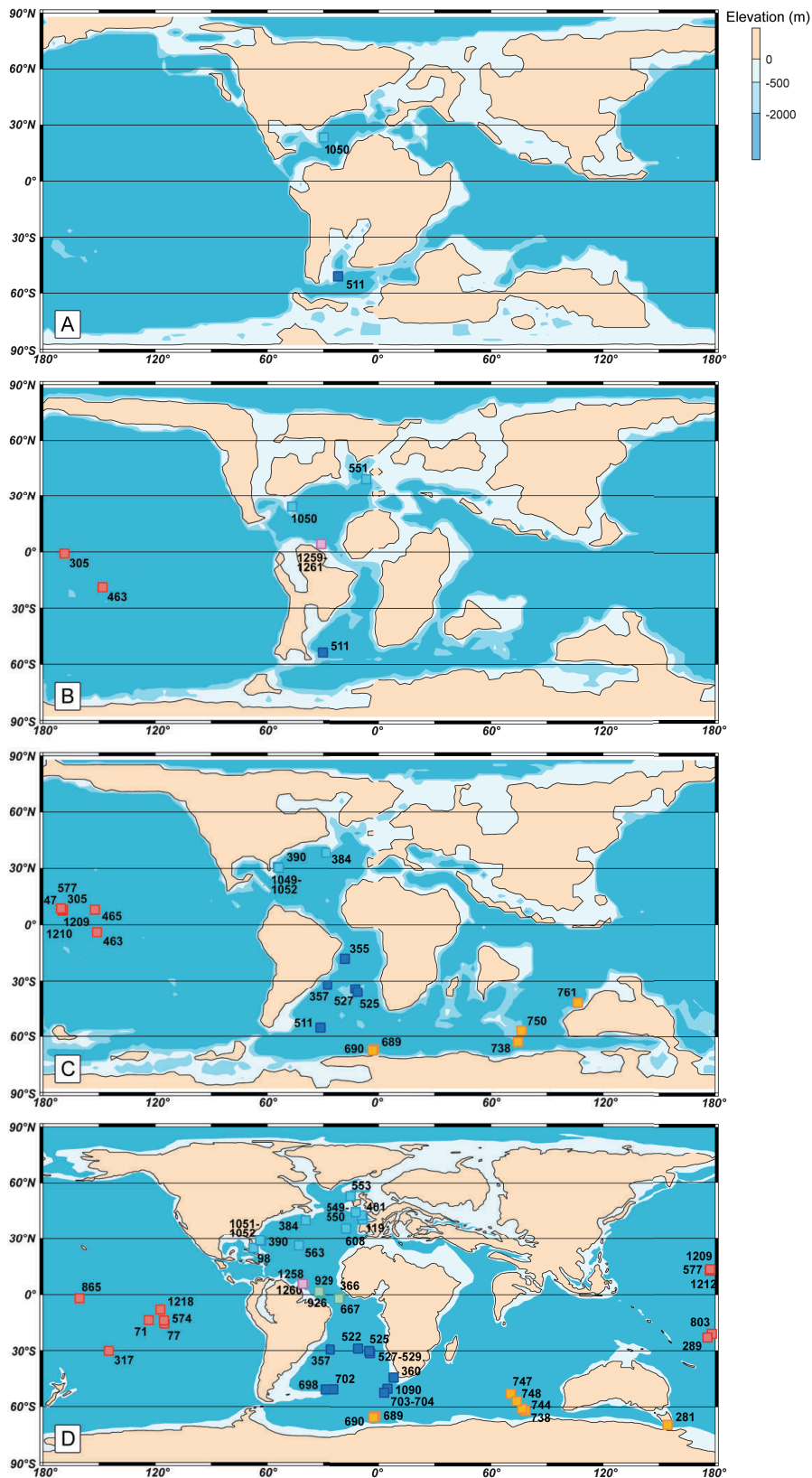


Figure X.1. Evolution de la paléogéographie et localisation des données de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ entre 145 et 23 Ma pour les sites océaniques compilées dans l'Annexe 10. (A) Données pour l'intervalle 145-110 Ma (position ~120 Ma). (B) Données pour l'intervalle 110-80 Ma (position ~95 Ma). (C) Données pour l'intervalle 80-60 Ma (position ~70 Ma). (D) Données pour l'intervalle 60-23 Ma (position ~50 Ma). Reconstitutions paléogéographiques d'après Sewall et al. (2007) (A-C) et Blakey (2009) (D). Position des sites océaniques d'après le site internet de l'ODSN (URL : <http://www.odsn.de/odsn/services/paleomap/paleomap.html>).

Liste des figures

Introduction

- Figure I.1 Compilation des données de $\delta^{13}\text{C}$ et des données de $\delta^{18}\text{O}$ et paléo-températures de foraminifères benthiques pour le Mésozoïque et le début du Paléogène.
- Figure I.2 Evolution de la paléogéographie durant le Crétacé.

Partie 1

- Figure 1.1 Evolution du rapport isotopique en néodyme au cours du temps des différents réservoirs terrestres.
- Figure 1.2 Spectres de terres rares typiques de l'eau de mer sélectionnés dans la littérature.
- Figure 1.3 Représentation schématique des sources et des puits de néodyme dans les océans.
- Figure 1.4 Compilation des valeurs d' ϵ_{Nd} pour l'eau de mer des océans actuels.
- Figure 1.5 Compilation des valeurs d' ϵ_{Nd} pour les sédiments continentaux, la charge de fond des rivières, et les sédiments de sommet de forage de marges continentales.
- Figure 1.6 Transect nord-sud de l'Atlantique ouest montrant la distribution des masses d'eau mises en évidence par la correspondance entre les profils d' ϵ_{Nd} et les variations de la salinité.
- Figure 1.7 Sélection de spectres de terres rares provenant de supports couramment utilisés dans les études paléo-océanographiques de la littérature.
- Figure 1.8 Sélection de spectres de terres rares des eaux de pores provenant de la littérature.
- Figure 1.9 Processus d'adsorption-désorption pouvant affecter une particule lors de la précipitation et la dissolution des différentes phases d'oxydes, durant le trajet dans la colonne d'eau.
- Figure 1.10 Sélection de spectres de terres rares d'autres archives sédimentaires de la littérature.
- Figure 1.11 Compilation des données d' ϵ_{Nd} de l'Holocène pour certains supports utilisés comme archives sédimentaires.

Partie 2

- Figure 2.1 Exemples d'échantillons récoltés lors du tri des sédiments durant cette étude.
- Figure 2.2 Détail des étapes des différentes procédures d'attaque.
- Figure 2.3 Détail des protocoles d'extraction sur colonnes de résine.

Partie 3

Moiroud et al. (2013) - Evolution of the neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin

- Figure 1 Modern location of the studied area.

- Figure 2 Lithology and biostratigraphy of the sections.
- Figure 3 Plot of $\epsilon_{Nd(t)}$ of fish remains and detrital fraction vs. absolute age.
- Figure 4 Rare earth element (REE) patterns for the fossil fish debris and bulk rock samples, normalised to Post-Archean Australian Shale (PAAS).
- Figure 5 Comparison of PAAS-normalised HREE/LREE vs. MREE/MREE* of fossil fish debris measured in this study along with that of different archives available in the literature.
- Figure 6 Comparison of the difference of ϵ_{Nd} between the detrital fraction and the fish remains with PAAS-normalised MREE/MREE*, and PAAS-normalised HREE/MREE*.
- Figure 7 Compilation of oceanic and continental margin $\epsilon_{Nd(t)}$ data available in the literature for the Cretaceous period, inferred from fossil fish remains, along with the data acquired in the present study.

Supplementary information

- Figure DR 1 Age model for the sections 7 and 8, with points indicating the data used for depth-age calibration.
- Figure DR 2 Lithology and biostratigraphy of the sections, with the position of the samples analysed for their bulk mineralogy and their clay assemblages.
- Figure DR 3 Diffractogram of powdered run for the sample M325, with position of the diffraction peaks of the main minerals.
- Figure DR 4 Position of the main clay minerals on the diffractograms of air-dried, glycolated and heated runs for the sample M341.

Synthèse

- Figure 3.1 Valeurs d' ϵ_{Nd} de l'eau de mer dans les océans modernes, et circulation des masses d'eaux profondes d'eaux de fond dans le Pacifique.
- Figure 3.2 Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ disponibles dans la littérature pour les sites océaniques de l'océan Austral et le Pacifique, durant le Crétacé supérieur et le début du Paléocène.
- Figure 3.3 Moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques disponibles dans la littérature et du site néritique d'Hokkaidō durant l'intervalle Cénomanién-Turonien et le Maastrichtien.
- Figure 3.4 Position des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites néritiques de la littérature pour le Crétacé et le Paléogène et des sites néritiques étudiés durant ce travail, et valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des dents et des échantillons de fraction détritique des sites néritiques de cette étude.
- Figure 3.5 Moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites néritiques disponibles dans la littérature et des sites néritiques de cette thèse (excepté Hokkaidō) durant l'intervalle Cénomanién-Turonien et le Maastrichtien.
- Figure 3.6 Spectres de terres rares des échantillons de dents de poisson et de fraction détritique des sites néritiques étudiés durant ce travail (excepté Hokkaidō), et spectres de terre rares de la littérature pour comparaison.
- Figure 3.7 Valeurs du rapport HREE/LREE en fonction du rapport MREE/MREE* calculées pour différentes archives sédimentaires de la littérature et pour les échantillons des sites néritiques de cette thèse (excepté Hokkaidō).
- Figure 3.8 Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites néritiques de la littérature durant le Crétacé et le début du Paléogène, et des sites néritiques étudiés durant ce travail de thèse.

Partie 4

Moiroud et al. (in prep.) - Evolution of neodymium isotopic signature of seawater in the Southern Hemisphere during the Late Cretaceous

- Figure 1 Reconstruction of the palaeogeography for the Turonian and the Maastrichtian.
- Figure 2 Plot of $\epsilon_{Nd(t)}$ of fish remains, HH-extraction of foraminifera and residue fraction vs. modern depth in hole below sea-floor (mbsf).
- Figure 3 Rare earth element (REE) patterns for the fossil fish debris, HH-extraction of foraminifera and residue fraction samples from this study, normalised to Post-Archean Australian Shale (PAAS).
- Figure 4 Comparison of PAAS-normalised HREE/LREE vs MREE/MREE* of different archives available in the literature, along with that of the samples of fish debris, HH-extraction of foraminifera and residues measured in this study.
- Figure 5 Plot of $\epsilon_{Nd(t)}$ data for the site 690 from this study, together with data available in the literature, vs. absolute age.
- Figure 6 Compilation of oceanic $\epsilon_{Nd(t)}$ data available in the literature for the Late Cretaceous and the Paleogene periods, inferred from fossil fish remains and oxide coatings of bulk sediments, along with the data acquired in the present study.

Supplementary material

- Figure DR1 Age models for sites 152, 258, 323, 690 and 700, with planktonic foraminifera, nannofossil and magnetic chron data.
- Figure DR2 Diffractogram of powdered run for samples 152-03, 690-22 and 700-15, with position of the diffraction peaks of the main minerals.
- Figure DR3 Position of the main clay minerals on the diffractograms of air-dried, glycolated and heated runs for samples 152-03, 690-22 and 700-15.

Synthèse et perspectives

- Figure 4.1 Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques de la littérature et de la thèse dans l'océan Austral, le secteur indien et l'Atlantique sud durant le Crétacé et le début du Paléogène.
- Figure 4.2 Moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques disponibles dans la littérature et des sites océaniques de cette thèse durant l'intervalle Cénomanien-Turonien et le Maastrichtien.
- Figure 4.3 Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques de la littérature et de la thèse pour l'océan Pacifique et l'Atlantique durant le Crétacé et le début du Paléogène.
- Figure 4.4 Paléo-bathymétrie des fonds océaniques au Maastrichtien, et position des principaux seuils océaniques durant le Crétacé supérieur.

Partie 5

Donnadieu et al. (submitted) - Late Cretaceous changes in continental configuration

- Figure 1 Land-sea distribution and bathymetry specified in the FOAM simulations adapted from Sewall et al. (2007).
- Figure 2 Annual distribution of convective adjustments across the water column.
- Figure 3 Water transports computed for the segments defined on Figure 1 for the North Atlantic and the Tethys basins, and for the South Atlantic and Indian basins.

Supplementary information

- Figure S1 Annual distribution of convective adjustments across the water column for the 95 Ma runs at various CO₂ levels.
- Figure S2 Annual distribution of convective adjustments across the water column for the 70 Ma runs at various CO₂ levels.
- Figure S3 Neodymium isotope values of modern sediments on continental margins.
- Figure S4 Water transports computed for the Central Atlantic, the South Atlantic, the Caribbean and the East India segments defined on Figure 1.
- Figure S5 Location of ODP sites for averaged neodymium isotope values of seawater reported on Figure 1 and on Table S2.

Discussion

- Figure 5.1 Moyennes des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques disponibles dans la littérature et des sites océaniques de cette thèse pour l'intervalle Cénomanién-Turonien et le Maastrichtien.
- Figure 5.2 Valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ des sites océaniques de la littérature et de la thèse durant le Crétacé et le début du Paléogène.

Annexes

- Figure VI.1 Evolution de la paléogéographie et localisation des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ entre 145 et 23 Ma pour les sites néritiques et les sites océaniques, compilées dans l'Annexe 6.
- Figure X.1 Evolution de la paléogéographie et localisation des données de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ entre 145 et 23 Ma pour les sites océaniques compilées dans l'Annexe 10.

Liste des tables

Partie 3

Moiroud et al. (2013) - Evolution of the neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin

- Table 1 Description, stratigraphic position, age and Nd isotope composition of the fish debris and detrital fraction samples analysed in this study.
- Table 2 Description, age and REE composition of the fish debris and detrital fraction samples analysed in this study.

Supplementary information

- Table DR 1 List of the biozones used for depth-age calibration of the age model.

Synthèse

- Table 3.1 Données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ mesurées à partir des échantillons des sites néritiques de cette étude (hormis le site d'Hokkaidō).
- Table 3.2 Concentration en terres rares des échantillons des sites néritiques (hormis le site d'Hokkaidō).

Partie 4

Moiroud et al. (in prep.) - Evolution of neodymium isotopic signature of seawater in the Southern Hemisphere during the Late Cretaceous

- Table 1 Tabulated neodymium Nd isotopic data generated in this study.
- Table 2 Tabulated REE data generated in this study.

Supplementary material

- Table DR 1 List of the biostratigraphic and magnetostratigraphic data used for depth-age calibration of the age models, and references of the data.

Partie 5

Supplementary information

- Table S1 Compilation of $\epsilon_{Nd(t)}$ of intermediate to deep waters at ODP sites.
- Table S2 Neodymium isotope composition of modern detrital material on continental margins.

Liste des annexes

- Annexe 1 Liste des échantillons utilisés durant cette thèse pour les analyses du contenu en terres rares et de la composition isotopique en néodyme, et contributeurs ayant fourni le matériel.
- Annexe 2 Table des données d' $\epsilon_{Nd(t)}$ mesurées à partir des échantillons de la thèse.
- Annexe 3 Table des concentrations en terres rares des échantillons de la thèse.
- Annexe 4 Base de données des valeurs d' ϵ_{Nd} pour les sédiments modernes.
- Annexe 5 Base de données des concentrations de terres rares provenant de la littérature pour les différentes archives sédimentaires, l'eau de mer et les eaux de pores.
- Annexe 6 Base de données des valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ disponibles dans la littérature pour l'ensemble du Crétacé et du Paléogène, et localisation des données.
- Annexe 7 Modèles d'âges absolus calibrés selon la GTS2012.
- Annexe 8 Calculs des moyennes valeurs d' $\epsilon_{Nd(t)}$ pour les intervalles du Cénomanién-Turonien, du Campanien et du Maastrichtien.
- Annexe 9 Table des valeurs des standards utilisés pour la calibration des mesures.
- Annexe 10 Base de données des valeurs de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ pour l'ensemble du Crétacé et du Paléogène, et localisation des données.